1
Z37
v.142

YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAWN

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND

MIT 249 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Printed in Germany.

Z 37
v. 142

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 142. Bandes.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 27. August 1955.)

Seite

SCHIRMER, H., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas. (Eingegangen am 15. Juni 1955) 1

PARTHASARATHY, S., M. PANCHOLY und C. B. TIPNIS, Ultraschallausbeute eines Quarzstrahlers in verschiedenen Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren. (Eingegangen am 6. Juni 1955) 14

PENSELIN, S., und A. STEUDEL, FABRY-PEROT-Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juni 1955) 21

HOOTON, D. J., Anharmonische Gitterschwingungen und die lineare Kette. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 42

BARTH, N., Supraleitung und elektrischer Widerstand aufgedampfter Wismutschichten. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juni 1955) . 58

KORNETZKI, M., und I. LUCAS, Zur Theorie der Hystereseverluste im magnetischen Drehfeld. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) . 70

KLUGE, W., und A. SCHULZ, Über die Senkung des Kathodenfalles der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1955) 83

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 12. September 1955.)

MÜLLER, H., und G. LEIBFRIED, Die Oberflächenerscheinungen auf gedehnten Aluminium-Einkristallen in ihrer Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. Mit 25 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 87

SCHIRMER, H., Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit eines Plasmas. (Eingegangen am 15. Juni 1955) 116

HAXEL, O., und G. SCHUMANN, Selbstreinigung der Atmosphäre. (Eingegangen am 11. Juli 1955) 127

HEINZE, D., und CHR. SCHMELZER, Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. I. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1955) 133

HEINZE, D., und CHR. SCHMELZER, Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. II. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1955) 145

AGARWAL, B. K., Pressure of the absorbing gas for optimum X-ray absorption rise. (Eingegangen am 21. März 1955) 161

Seite

BRENIG, W., Kopplungskräfte zwischen Metallatomen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 163

GÖTZBERGER, A., Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten. Mit 31 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juni 1955) 182

BORN, M., und D. J. HOOTON, Statistische Dynamik mehrfach periodischer Systeme. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 201

HITTMAIR, O., Die Matrixformulierung des (d, p)-Wirkungsquerschnitts. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 219

YAMADA, O., Irreversible magnetische Nachwirkung und deren Einfluß auf den Verlauf der Magnetisierungskurve. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 225

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 1. Oktober 1955.)

MENZEL, E., W. STÖSSEL und M. OTTER, Einkristalle mit reiner Oberfläche. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1955) 241

MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1955) 245

DZIERGWA, H., und H. PANKE, Gelbe Lumineszenz durch Titan in fluoridhaltigem Magnesiumsilikat. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1955) 259

JUST, K., HERTZscher Dipol im expandierenden Raum. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 266

FALK, G., und A. MANN, Zum Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juni 1955) . 277

FALK, G., Zur Quantenmechanik des Mehrkörperproblems. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1955) 297

LOHFF, J., und H. RAETHER, Die Elektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 310

NOSSEK, R., Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juli 1955) 321

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I. Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipe. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 334

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. II. Die Prinzipien der klassischen Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle. (Eingegangen am 14. Juli 1955) . 347

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 15. Oktober 1955.)

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. III. MAXWELLsche Strahlungstheorie und SCHRÖDINGERsche Wellenmechanik als Entartungsfälle. Kernphysik und experimentelle Prüfung der neuen Theorie. (Eingegangen am 14. Juli 1955) . 363

Seite

LANGE, H., und G. KRESSIN, Der Einfluß der Kristallstruktur auf die Lumineszenz des Calciumsilikates (Mn, Pb). Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Juli 1955) 380

JUST, K., Zur Frage der Endlichkeit des Weltalls. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 387

KRANZ, J., und C. BODEWIG, Über die reduzierte Normalkurve ferromagnetischer Legierungen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1955) 396

FLINT, H. T., Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. (Eingegangen am 2. August 1955) 401

BORRMANN, G., G. HILDEBRANDT und H. WAGNER, Röntgenstrahl-Fächer im Kalkspat. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1955) . . 406

HEILAND, G., Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) . . 415

KNAPECZ, G., Eine freie hypothetische Welt der Elementarteilchen. (Eingegangen am 16. Mai 1955) 433

ECKER, G., Die Bedeutung der elektrodischen Emissionsprozesse im Rahmen der Kontraktionstheorie. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Mai 1955) 447

KRÖNER, E., Der fundamentale Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und Spannungsfunktionen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Mai 1955) 463

VEELKEN, R., Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. I. Das Wechselwirkungspotential zwischen schnellen Elektronen und Gitterschwingungen in polaren Kristallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 476

Fünftes (Schluß-) Heft.

(Abgeschlossen am 26. Oktober 1955.)

JUST, K., Superpotentiale in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 493

THEIS, W. R., Zur Begründung der THOMAS-FERMIschen statistischen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 503

THEIS, W. R., Einheitliche statistische Behandlung der Valenzelektronen in Metallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 511

ARTMANN, K., Berechnung der Struktur des aufgelockerten Moleküls aus dem Minimum der Energie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 11. Mai 1955) 518

VEELKEN, R., Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. II. Berechnung der Elektronenbremsung; numerische Ergebnisse. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 544

FAESSLER, A., und M. GOEHRING, Das $K\alpha$-Dublett von Schwefel in Metallsulfiden. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 558

GEESE-BÄHNISCH, I., Zum β-Zerfall des Rubidiums 87: Nachprüfung des Zerfallsschemas und Neubestimmung der Halbwertszeit. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) 565

BECKMANN, W., Zum β-Zerfall des natürlichen Aktiniums: Zerfallsschema und β-Spektrum. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) . 585

Seite

ZOCHER, H., unter Mitarbeit von C. TÖRÖK, Die optischen Asymmetrien. (Eingegangen am 1. Juni 1955) 602

JANEFF, W., Herstellung von Metallnitriden in der Glimmentladung und einige ihrer Eigenschaften. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Oktober 1944) 619

SCHALL, R., und G. THOMER, Zur Frage der Röntgenabsorption in komprimierten Flüssigkeiten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. April 1955) 637

SCHAAFFS, W., Bemerkungen zu einer Arbeit von R. SCHALL und G. THOMER über die Frage der Schwächung von Röntgenstrahlen in komprimierten Flüssigkeiten. (Eingegangen am 19. Mai 1955) 642

Autorenverzeichnis 646

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND 1. HEFT
MIT 37 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 27. AUGUST 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 2440.

Inhalt.

Seite

SCHIRMER, H., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas. (Eingegangen am 15. Juni 1955) 1

PARTHASARATHY, S., M. PANCHOLY und C. B. TIPNIS, Ultraschallausbeute eines Quarzstrahlers in verschiedenen Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren. (Eingegangen am 6. Juni 1955) 14

PENSELIN, S., und A. STEUDEL, FABRY-PEROT-Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juni 1955) 21

HOOTON, D. J., Anharmonische Gitterschwingungen und die lineare Kette. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 42

BARTH, N., Supraleitung und elektrischer Widerstand aufgedampfter Wismutschichten. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juni 1955) . 58

KORNETZKI, M., und I. LUCAS, Zur Theorie der Hystereseverluste im magnetischen Drehfeld. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) . 70

KLUGE, W., und A. SCHULZ, Über die Senkung des Kathodenfalles der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Juni 1955) 83

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 1—13 (1955).

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas.

Von

H. SCHIRMER*.

(Eingegangen am 15. Juni 1955.)

Die Integration der BOLTZMANN-Gleichung nach der Methodik von H. A. LORENTZ zum Zwecke der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas wird unter konsequenter Beachtung der Tatsache durchgeführt, daß die Atome, Ionen und auch die Elektronen als streuende Zentren in einem Plasma *nicht* starrelastisch-kugelförmige Zentren darstellen. Es wird gezeigt, daß bei Anwendung dieser Methodik die Begriffe freie Weglänge und Querschnitt, in der elementaren Gaskinetik für starrelastische Kugeln anschaulich definiert, sich widerspruchsfrei auf ein Plasma übertragen lassen. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird hierbei gesondert veranschlagt. Anschließend wird noch kurz auf die Möglichkeit der Temperaturbestimmung in einem Hochdruckplasma mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit hingewiesen.

1. Einleitung.

Die folgende Untersuchung beruht auf der Integration der BOLTZMANN-Gleichung [*3*], [*18*]

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(n_i f_i)}{\partial t} + \left(\mathfrak{X}_i \frac{\partial(n_i f_i)}{\partial \mathfrak{v}_i}\right) + \left(\mathfrak{v}_i \frac{\partial(n_i f_i)}{\partial \mathfrak{r}_i}\right) \\ = n_i n_j \sum_j \iiint (f_i' f_j' - f_i f_j)\, g_{ij}\, d\omega_j\, a\, da\, d\varphi\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

nach der Methodik von H. A. LORENTZ [*24*]. Ihre Lösung

$$f_i = f_i(\mathfrak{r}, \mathfrak{v}, t) \tag{2}$$

ist die (gesuchte) Verteilungsfunktion der i-ten Komponente der Anzahl n_i Teilchen je Volumeneinheit, $\mathfrak{X}_i$ die auf diese Teilchen wirkende äußere Beschleunigung, $\mathfrak{v}_i$ ihre Geschwindigkeit, während das Integral auf der rechten Seite den allgemeinsten mathematischen Ausdruck für den Begriff „Stoß" (Streuung) darstellt.

---

* Gekürzt vorgetragen am 27. April 1955 auf der Internationalen Gasentladungstagung in Delft (Holland).

In eindimensionaler Form lautet die auf die Elektronen bezogene BOLTZMANN-Gleichung unter der Voraussetzung der Stationarität

$$\left.\begin{aligned} X\frac{\partial(n_e f)}{\partial \xi} + \xi\frac{\partial(n_e f)}{\partial x} &= n_a n_e v \iint (f'-f)\, a\, da\, d\varphi \\ + n_i n_e v \iint (f'-f)\, a\, da\, d\varphi &+ n_e n_e \iiint (f' f_1' - f f_1)\, g\, d\omega_1\, a\, da\, d\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Durch diese Gleichung ist die Verteilungsfunktion f der n_e Elektronen je Volumeneinheit, definiert durch die Gleichung

$$dn_e = n_e f(\xi, \eta, \zeta; x, y, z)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \tag{4}$$

gegeben mit

$$X = \frac{e}{m} G \tag{5}$$

als Beschleunigung und $d\omega_1$ als Volumenelement im Geschwindigkeitsraum der Elektronen.

Sie enthält rechts die Ausdrücke für den Stoß Elektron—Atom, Elektron—Ion und Elektron—Elektron; hierbei ist

$$f' = f(\xi', \eta', \zeta'; x, y, z)$$

die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion f mit den Geschwindigkeitskomponenten ξ', η', ζ' nach dem Stoß, f ist dieselbe Verteilungsfunktion mit den Komponenten ξ, η, ζ vor dem Stoß als Parameter; entsprechend ist auch f_1, bezogen auf (streuende) Elektronen (1), definiert. g ist die Relativgeschwindigkeit zweier stoßender Elektronen, a der Stoßparameter, φ das Azimut, während n_a und n_i die Zahl der Atome und Ionen pro Volumeneinheit bedeuten.

Gl. (3) ist die eindimensional geschriebene BOLTZMANN-Gleichung für ein Plasma; ihre Integration würde die Verteilungsfunktion (BOLTZMANN-Funktion) f der Elektronen liefern, mit deren Hilfe die elektrische Leitfähigkeit (und die durch Elektronen bedingte Wärmeleitfähigkeit) eines Plasmas in einfacher Weise ermittelt werden könnte.

Es erübrigt sich, gemäß (1) auch die BOLTZMANN-Gleichung für die Atome und für die Ionen zu betrachten, da diese ihrer großen Masse wegen als feststehend angesehen werden können. Diese Unbeweglichkeit vereinfacht die ersten beiden Stoßintegrale auf der rechten Seite in (3) gegenüber der allgemeinen Gl. (1) in entscheidendem Maße.

2. Die BOLTZMANN-Gleichung für ein LORENTZ-Gas.

Diese Vereinfachung ist im dritten Stoßintegral, das die Wechselwirkung Elektron—Elektron beschreibt, wegen der Gleichheit der Massen nicht möglich; daher ist auch die Integration der Plasma-

gleichung (3) in elementarer Form nicht durchführbar. Es wird vorerst die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} X\frac{\partial(n_e f)}{\partial \xi} - \xi'\frac{\partial(n_e f)}{\partial x} \\ = n_e n_a \xi \left[\iiint f' - f \iiint d\varphi - \frac{n_i}{n_a}\iiint f' - f \iiint d\varphi\right] \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

behandelt, mithin die Elektronen-Wechselwirkung vernachlässigt. Gl. (6) beschreibt ein sog. „LORENTZ-Gas", innerhalb dessen die Wirkung der Elektronen aufeinander nicht berücksichtigt wird [4]. Der Übergang von einem LORENTZ-Gas auf ein Plasma wird dann nachträglich bewerkstelligt.

3. Die Integration der BOLTZMANN-Gleichung für ein LORENTZ-Gas.

Nach LORENTZ [24], [25] wird angesetzt

$$\left.\begin{aligned} f &= f_0(v, x) + \xi\,\chi(v, x) \\ \text{und entsprechend} \qquad & \\ f' &= f_0(v, x) + \xi'\,\chi(v, x). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

f_0 ist hier die ungestörte BOLTZMANN-Funktion

$$f_0 = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\,u^3}\,e^{-\frac{1}{u^2}\,\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} \tag{8}$$

mit

$$u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{9}$$

als wahrscheinlichste Geschwindigkeit;

$$\chi = \chi(v, x)$$

ist die gesuchte Funktion, um die die ungestörte (in den Geschwindigkeitskomponenten symmetrische) Funktion f_0 erweitert werden muß, um zur gestörten (unsymmetrischen) Verteilung f zu gelangen. $\xi\,\chi$ darf voraussetzungsgemäß gegen f_0 und f nur klein sein. χ sowohl als auch f_0 und damit f sind über den Temperaturparameter T auch von der Ortskoordinate x als abhängig anzusehen.

Die Differenz der Geschwindigkeitskomponenten des Elektrons ξ' und ξ nach und vor dem Stoß ist in dem hier betrachteten Fall ($m \ll M$) nach BOLTZMANN [3] gegeben durch

$$\xi' - \xi = -(1 - \cos\vartheta)\,\xi + \sqrt{\eta^2 + \zeta^2}\,\sin\vartheta\cos\varphi\,; \tag{10}$$

hierbei ist ϑ der Ablenkungswinkel des Elektrons aus der ursprünglichen Richtung, bedingt durch die Streuung des Elektrons am schweren Teilchen.

Auf der rechten Seite der Gl. (6) treten mithin (nach elementarer Quadratur über den Azimutwinkel φ von 0 bis 2π) Integralausdrücke von der Form

$$\left.\begin{aligned} Q_a(v) &= 2\pi \int_0^{a_0} (1 - \cos\vartheta)\, a\, da \\ Q_i(v) &= 2\pi \int_0^{a_0} (1 - \cos\vartheta)\, a\, da \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

auf mit [*15*]

$$2\pi\, a\, da = -I(\vartheta) \cdot 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta\,.$$

Hierbei ist die Streuintensität $I(\vartheta)$ durch den Ansatz

$$dZ = Z \cdot I(\vartheta) \cdot 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \tag{12}$$

gegeben, wobei Z die Zahl der durch die Flächeneinheit senkrecht zum Primärstrahl hindurchtretenden Teilchen angibt und dZ die Zahl der in das Raumwinkelelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen darstellt. Die Intensität $I(\vartheta)$ ist also ein Maß für den Bruchteil der in Richtung ϑ gestreuten Elektronen je Raumwinkeleinheit.

Es ist mithin

$$Q_{a,i}(v) = 2\pi \int_{\vartheta_0}^{\pi} (1 - \cos\vartheta)\, I(\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta\,. \tag{11a}$$

Der obige Integralausdruck (11) bzw. (11a) hat die Dimension einer Fläche und kann, wie sogleich zu erkennen, anschaulich als wirksamer Querschnitt der streuenden Zentren interpretiert werden. Es möge allgemein der für die Transporterscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, der Diffusion und der Viskosität jeweils maßgebliche Querschnitt nach dem Vorschlage von GRAHAM und RUHLIG [*16*] als „Transportquerschnitt" bezeichnet werden. Dann ist der Transportquerschnitt unter der Voraussetzung $m \ll M$ für die drei erstgenannten Vorgänge durch Integralausdruck (11) bzw. (11a) gegeben; dieser wird häufig auch aus leicht verständlichen Gründen als „Impulsverlustquerschnitt" bezeichnet [*28*]. (Für die Viskosität unter der Voraussetzung $m \ll M$ sowie für alle Transporterscheinungen mit $m = M$ ist dagegen ein anderer Integralausdruck als Transportquerschnitt zu nehmen [*4*]).

Der Wirkungsquerschnitt (nach RAMSAUER und KOLLATH), definiert durch das Integral [*19*], [*28*]

$$Q_0 = 2\pi \int_{\vartheta_0}^{\pi} I(\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta \tag{13}$$

hat unmittelbar keinerlei Bedeutung für die Erfassung der Transporterscheinungen. Daher kann aus Beweglichkeitsmessungen nicht auf Wirkungsquerschnitte geschlossen werden [*19*], [*17*]; ist jedoch $Q_0(v)$ bekannt und weiterhin $I(\vartheta)$ durch Messungen oder quantenmecha-

nische Rechnungen, so kann der Transportquerschnitt $Q(v)$ nach (13) und (11a) aus $Q_0(v)$ berechnet werden.

Würden starrelastische Kugeln als Streuzentren wirken, so würden Wirkungsquerschnitt (13) und Transportquerschnitt (11a) ineinander übergehen; beide wären dann gleich dem geometrischen Kugelquerschnitt.

Wird in die linke Seite der Gl. (6) die symmetrische Funktion f_0 als erste Näherung eingesetzt, so ergibt sich mit

$$\frac{\partial(n_e f_0)}{\partial \xi} = -n_e \frac{2}{w^2} \xi f_0,$$

$$\frac{\partial(n_e f_0)}{\partial x} = -n_e \left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2} + \frac{v^2}{w^2}\right] \frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) f_0$$

für die gesuchte Funktion χ, auf ein LORENTZ-Gas bezogen

$$\chi(v) = \frac{\frac{2}{w^2} X + \left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right]\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{v^2}{w^2}\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)}{n_a v \left(Q_a(v) + \frac{n_i}{n_a} Q_i(v)\right)} f_0 \tag{14}$$

mit $Q_a(v)$ und $Q_i(v)$ nach (11) oder (11a). Hierbei ist

$$\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} = (1-\varepsilon)\left(\frac{e V_i}{2kT} + \frac{5}{4}\right) - 1 \tag{15}$$

durch die SAHA-Gleichung gegeben (ε Ionisierungsgrad, V_i Ionisierungsspannung).

Nun ist nach LORENTZ für starrelastische Kugeln als Zentren [24], [25]

$$\chi(v) = \frac{\Lambda}{v}\left\{\frac{2}{w^2} X + \left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right]\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{v^2}{w^2}\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\right\} f_0 \tag{14a}$$

mit Λ als „freie Weglänge", die in diesem Falle eine elementar sofort erfaßbare Bedeutung hat. Der Vergleich der Ausdrücke (14) und (14a) zeigt, daß konsequent (für ein LORENTZ-Gas)

$$\Lambda(v) = \frac{1}{n_a\left(Q_a(v) + \frac{n_i}{n_a} Q_i(v)\right)} \tag{16}$$

zu setzen ist, ein Ausdruck, der sofort in den elementaren übergeht, wenn die Querschnitte und damit die freie Weglänge unabhängig von v sind.

4. Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektronenbeweglichkeit.

Aus der Definition der Stromdichte j in der BOLTZMANN-LORENTZ-Theorie [1]

$$j = e n_e \cdot \tfrac{1}{3} \int_0^\infty v^2 \chi(v)\, 4\pi v^2 dv \; * \tag{17}$$

* Die Stromdichte j_e der Elektronen wird hier und im folgenden stets gleich der gesamten Stromdichte j gesetzt, da Ionenstromdichte j_i vernachlässigbar klein, wie durch Anwendung der Ausführungen in §6 zu erkennen.

ergibt sich sofort in allgemeinster Form für ein LORENTZ-Gas bei Anwesenheit eines elektrischen Gradienten gemäß (5) und eines Temperaturgradienten $\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ mit

$$F_0 = 4\pi v^2 f_0 \tag{18}$$

als MAXWELL-BOLTZMANNsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} j &= \frac{2}{3} e n_e \frac{X}{w} \int_0^\infty \Lambda(v) \frac{v}{w} F_0 \, dv + \\ &+ \frac{1}{3} e n_e \frac{w}{T} \left\{ \left[\frac{T}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2} \right] \int_0^\infty \Lambda(v) \frac{v}{w} F_0 \, dv + \int_0^\infty \Lambda(v) \frac{v^3}{w^3} F_0 \, dv \right\} \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Herrscht in der Richtung des elektrischen Feldes G (in der x-Richtung) kein Temperaturgradient, so ergibt sich aus (19) unter Beachtung von

$$j = e n_e u_e \tag{20}$$

mit

$$u_e = b_e G \tag{21}$$

als Driftgeschwindigkeit der Elektronen für die Elektronenbeweglichkeit

$$b_e = \frac{2}{3} \frac{e}{m} \frac{1}{w^2} \int_0^\infty \Lambda(v) v F_0 \, dv, \tag{22}$$

ein Ausdruck, der bereits früher von CONWELL und WEISSKOPF [6] abgeleitet worden ist.

5. Elektronenbeweglichkeit und Stromdichte eines Plasmas.

Ausdrücke (19) und (22) beziehen sich nur auf ein LORENTZ-Gas. Die Wechselwirkung der Elektronen übt innerhalb der strengen Theorie ebenfalls einen Einfluß auf die Funktion χ aus, da nach BOLTZMANN jede Ablenkung eines Elektrons im Phasenraum gezählt wird, auch die durch Nachbarelektronen hervorgerufene. Eine vollständige Theorie der Transporterscheinungen würde die Behandlung der Plasmagleichung (3) erfordern, die in elementarer Form nicht möglich ist. Es mögen daher hier drei Verfahren angegeben werden, die den Übergang vom LORENTZ-Gas zum wirklichen Plasma mit guter Näherung bewerkstelligen. Die numerische Durchrechnung aller drei Verfahren für den speziellen Fall eines vorgegebenen Xenon-Hochdruckplasmas zeigt, daß die Ergebnisse in nur geringem Maße streuen, wie in einer späteren Arbeit ausgeführt werden soll.

a) DRUDE-LORENTZ-*Formel.*

Nach der elementaren Theorie von DRUDE [*9*] ist der zeitliche Mittelwert von ξ bei einem einzelnen Elektron

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \xi(t)\,dt = \xi_0 + \frac{1}{2}X\tau;$$

hierbei wird

$$\tau = \frac{\Lambda}{v}$$

anschaulich als „Zeitdauer zwischen zwei Stößen" gedeutet, innerhalb deren das Elektron unter der Wirkung des elektrischen Feldes „frei fällt".

Bei Mittelung über viele Elektronen ergibt sich sofort gemäß

$$j = e\,n_e\,\bar{\xi}$$

mit

$$\overline{\left(\frac{\Lambda}{v}\right)} = \int_0^\infty \frac{\Lambda(v)}{v} F_0\,dv \tag{23}$$

der Ausdruck

$$j = e\,n_e \cdot \frac{1}{2}X\int_0^\infty \frac{\Lambda(v)}{v} F_0\,dv,$$

da bei dieser Mittelung über viele Elektronen die mittlere Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Feldes $\bar{\xi}_0$ (unmittelbar nach dem Stoß) gleich Null sein wird [*1*].

Die LORENTZ-Theorie fügt noch (im Falle starrelastischer Kugeln als streuende Zentren) den LORENTZ-Faktor $\frac{4}{3}$ hinzu [*1*]; damit wird die DRUDE-LORENTZ-Formel

$$b_e = \frac{4}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{e}{m}\int_0^\infty \frac{\Lambda(v)}{v} F_0\,dv. \tag{24}$$

Wegen des Impulssatzes haben innerhalb dieser elementaren Näherungstheorie die Stöße der Elektronen untereinander keinen Einfluß [*24*], [*38*], so daß in (24) die Größe $\Lambda(v)$ gemäß (16) bereits die Elektronenbeweglichkeit innerhalb eines Plasmas ergibt.

b) BOLTZMANN-LORENTZ-*Formel.*

Ausdrücke (19) und (22) für j und b_e können formal auch für ein Plasma geltend erweitert werden durch Einführung einer freien Weglänge $l(v)$ innerhalb eines *Plasmas* von der Form

$$l(v) = \frac{1}{n_a\left(Q_a(v) + \frac{n_i}{n_a}Q_i(v) + \frac{n_e}{n_a}Q_e(v)\right)} = \frac{1}{n_a Q(v)}; \tag{25}$$

mit (25) ergibt sich dann für χ, j und b_e gemäß (14), (19) und (22)

$$\chi(v) = \frac{l(v)}{v}\left\{\frac{2}{w^2}X + \left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right]\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{v^2}{w^2}\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\right\} f_0, \tag{26}$$

$$\left.\begin{aligned} j = \frac{2}{3} e n_e \frac{X}{w}\int_0^\infty l(v)\frac{v}{w}F_0\,dv + \\ + \frac{1}{3} e n_e \frac{w}{T}\left\{\left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right]\int_0^\infty l(v)\frac{v}{w}F_0\,dv + \int_0^\infty l(v)\frac{v^3}{w^3}F_0\,dv\right\}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

und schließlich ohne Temperaturgradient

$$b_e = \frac{2}{3}\frac{e}{m}\frac{1}{w^2}\int_0^\infty l(v)\,v\,F_0\,dv \tag{28}$$

(BOLTZMANN-LORENTZ-Formel).

Die Berechtigung der Einführung eines „Elektronenquerschnitts" Q_e folgt aus einer Umformung der BOLTZMANN-Gleichung nach ENSKOG [*14*], die beweist, daß die BOLTZMANN-Gleichung mit dem Begriff der freien Weglänge dann identisch ist, wenn die Störung der Verteilungsfunktion klein gegenüber der ungestörten Verteilung ist*. Unter dieser Voraussetzung, die in einem Plasma (nicht jedoch stets in einem reinen Elektronengas) als erfüllt angesehen werden kann, darf die Wechselwirkung Elektron—Elektron nach dem Vorgange von DEBYE [*8*] durch einen „Querschnitt" Elektron—Elektron dargestellt werden; bei Beachtung dieser Voraussetzung erweist sich auch ein Einwand von KRETSCHMANN [*20*] als nicht stichhaltig.

Die (angenäherte) Erfassung des $Q_e(v)$ ist jedoch nur durch Rechnungen größeren Umfanges zu erreichen, wie in einer späteren Arbeit ausgeführt werden soll. Andererseits ist $l(v)$ für die Berechnung der Elektronenwärmeleitung von großer Bedeutung.

c) Die Formel von COHEN, SPITZER, McR. ROUTLY *und* HÄRM.

SPITZER und Mitarbeiter [*5*], [*37*] haben eine dritte Möglichkeit der Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas angegeben durch Multiplikation der nach CONWELL und WEISSKOPF berechneten Elektronenbeweglichkeit (22) mit einem Faktor γ zwecks Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung. Es ist

$$b_e = \gamma \cdot \frac{2}{3}\frac{e}{m}\frac{1}{w^2}\int_0^\infty \Lambda(v)\,v\,F_0\,dv \tag{29}$$

---

* Die Betrachtung von ENSKOG bezieht sich nur auf die BOLTZMANN-Gleichung bei Abwesenheit äußerer Kräfte. Seine Umformungen sind leicht zu ergänzen, wenn äußere Kräfte hinzutreten.

mit

$$\gamma = 0{,}5816$$

im Falle eines reinen Ionengases.

Bei der Ableitung dieses Ausdrucks wird von den Autoren wegen der weitreichenden COULOMB-Felder der Ionen die BOLTZMANN-Gleichung durch die statistische FOKKER-PLANCK-Gleichung ersetzt. Es ergibt sich jedoch Übereinstimmung mit Überlegungen von COWLING [7] auf rein kinetischer Basis, wie von den Autoren betont wird.

Eine weitere Möglichkeit der statistischen Erfassung der Wirkung der Raumladung auf die Streuung der Elektronen besteht offenbar darin, daß die Modifizierung des COULOMB-Feldes durch die Raumladung gemäß der DEBYEschen Theorie [*30*] bei der Berechnung des Transportquerschnitts $Q_i(v)$ berücksichtigt wird, wie in späteren Ausführungen dargelegt werden soll.

Hier werde nur vorgreifend bemerkt, daß sich der Transportquerschnitt $Q_i(v)$ für Ionen unter Zugrundelegung der RUTHERFORDschen Streuformel, also ohne Berücksichtigung der Raumladungswirkung, ergibt zu

$$Q_i(v) = 2\pi \frac{e^4}{m^2 v^4} \ln\left(1 + a_0^2 \frac{m^2}{e^4} v^4\right) \tag{30}$$

(„GVOSDOVER-Querschnitt" [*17*]) mit a_0 als passend definierter oberer Grenze des Stoßparameters a.

Wird nach Einsetzen von (30) in (29) die Quadratur näherungsweise dadurch ausgeführt, daß das logarithmische Glied in (30) als unabhängig von v angesehen wird, so folgt (SPITZER und Mitarbeiter)

$$\sigma = \gamma \frac{8}{\sqrt{\pi}} e n_e \frac{e}{m} \frac{1}{w} \frac{1}{n_i \cdot 2\pi \frac{e^4}{m^2 w^4} \ln\left(1 + a_0^2 \frac{m^2}{e^4} v^4\right)}. \tag{29a}$$

Ausdruck (29a) ist offensichtlich nicht mehr als korrekt anzusehen (diese Unterdrückung der logarithmischen Abhängigkeit des Querschnitts Q_i von der Geschwindigkeit v, um durch elementare Quadratur zur Leitfähigkeit σ zu gelangen, ist auch in früheren Arbeiten von RICHARDSON [*32*], BOHR [*2*] und ENSKOG [*12*] durchgeführt worden); es erhebt sich sofort die Frage, was für mv^2 unter dem Logarithmus einzusetzen ist [*4*], [*27*].

Zur exakten Berechnung auch im Falle eines reinen Ionengases, erst recht bei Anwesenheit von Atomen im Plasma, ist numerische Quadratur der angegebenen Ausdrücke erforderlich.

6. Bemerkung zur Theorie von LANGEVIN.

LANGEVIN [*21*] hat bereits im Jahre 1905, aufbauend auf der gleichfalls exakten MAXWELLschen Methode [*4*], [*15*], eine Theorie der

Beweglichkeit aufgestellt. Er errechnet die Beweglichkeit gestreuter Ladungen der Masse m an n_1 Streuzentren je Volumeneinheit der Masse m_1 zu

$$b = \sqrt{\frac{m_1 + m}{m_1}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \frac{e}{m} \frac{1}{w} \frac{1}{n_1 \int_0^\infty Q(z)\, z^5 e^{-z^2} dz} \tag{31}$$

mit w als wahrscheinlichste Geschwindigkeit der gestreuten Partikel m gemäß (9), mit Q als Transportquerschnitt nach (11) und mit

$$z = \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m}} \frac{g}{w}, \tag{32}$$

wobei g die Relativgeschwindigkeit zwischen m und m_1 bedeutet.

Entsprechend ergibt sich nach LANGEVIN für die Diffusion D

$$D = \sqrt{\frac{m_1 + m}{m_1}} \frac{3}{16} \sqrt{\pi} \frac{w}{n_1 \int_0^\infty Q(z)\, z^5 e^{-z^2} dz}, \tag{33}$$

und es erscheint mit (31) und (33)

$$\frac{b}{D} = \frac{e}{kT}, \tag{34}$$

die bekannte Beziehung von TOWNSEND, die zweifellos eine gute Näherung darstellt, weil Beweglichkeit und Diffusion durch dasselbe Querschnittsintegral (11) erfaßt werden [*31*].

Es gelingt LANGEVIN also, b und D für ein beliebiges Massenverhältnis m/m_1 zu berechnen, indem er das Stoßintegral (BOLTZMANN [*3*])

$$m\, B_4(\xi) = m \iiiint (\xi' - \xi)\, f f_1 g\, a\, d\omega\, d\omega_1\, da\, d\varphi \tag{35}$$

in geschlossener Form integriert zu

$$m\, B_4(\xi) = \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m}} \frac{8}{3\sqrt{\pi}} n\, n_1 m\, w (u_1 - u) \int_0^\infty Q(z)\, z^5 e^{-z^2} dz \tag{36}$$

mit u_1 und u als Driftgeschwindigkeiten der Partikel m_1 und m. ENSKOG [*11*] hat die Integration in einfacherer Weise wiederholt.

Dieses überraschende Ergebnis wird jedoch, wie ENSKOG [*12*] betont hat, nur dadurch erhalten, daß LANGEVIN für die Verteilungsfunktion f (und entsprechend für f_1)

$$f = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{w^3} e^{-\frac{1}{w^2}[(\xi - u)^2 + \eta^2 + \zeta^2]} \tag{37}$$

ansetzt und damit nach (37), (8) und (7) für χ

$$\chi = \frac{2}{w^2} u f_0. \tag{38}$$

Tatsächlich aber ergibt sich bereits für den LORENTZ-Fall $\left(\frac{m}{m_1} \ll 1\right)$, aus dem Ausdruck für $\chi(v)$ nach (26) ohne Temperaturgradient $\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ unter Beachtung von (20), (21) und (28)

$$\chi(v) = \frac{2}{w^2} u_e f_0 \left(\frac{3}{2} \frac{w^2}{\int\limits_0^\infty l(v)\, v\, F_0\, dv} \cdot \frac{l(v)}{v}\right), \tag{39}$$

ein um den Klammerausdruck verändertes χ gegenüber (38), nicht mehr unabhängig von der jeweiligen Geschwindigkeit v.

Die Integration von (35) nach LANGEVIN ist daher bereits im LORENTZ-Fall nur eine Näherung; sie ist es erst recht, wenn ein beliebiges Massenverhältnis m/m_1 vorliegt, da dann χ nicht mehr in einfacher geschlossener Form, sondern nur noch in Form einer Reihe dargestellt werden kann [*13*].

Mit LENARD und H. F. MAYER [*29*] kann daher anschaulich gesagt werden, daß LANGEVIN die Beschleunigung der stoßenden Partikel durch das elektrische Feld zwischen zwei Stößen nicht exakt berücksichtigt [*31*].

χ ist nur dann von v unabhängig, wenn die Streuung des Teilchens m mit abstoßender Kraft P nach dem Gesetz

$$P = \frac{K}{r^\nu}$$

mit

$$\nu = 5$$

vor sich geht; dann ist das Transportintegral (11)

$$2\pi \int\limits_0^\infty (1 - \cos\vartheta)\, a\, da = \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{2}{\nu-1}} v^{-\frac{4}{\nu-1}} \cdot 2\pi \int\limits_0^\infty (1 - \cos\vartheta)\, \alpha\, d\alpha$$

proportional $1/v$ mit dem Integralwert gleich 0,422 als feste Zahl [*4*], [*15*]. Dieser Fall $\nu = 5$ hat jedoch für ein Plasma keinerlei Bedeutung.

Ist Q unabhängig von z, so ergibt sich im LORENTZ-Fall die Beweglichkeit b_e mit dem Faktor $3\pi/16$ gegenüber dem exakten DRUDE-LORENTZ-Wert 2/3 nach (24).

Die Ausdrücke (31) und (33) stellen eine gute Näherung für die Beweglichkeit und Diffusion von Ionen dar, Atome und Ionen als starrelastische Kugeln aufgefaßt. Mit ihrer Hilfe kann aus Messungen der Ionenbeweglichkeit der wirksame Querschnitt Ion-Atom entnommen, auf die Bogentemperatur umgerechnet und damit nach (33) die Diffusion der Ionen D_i berechnet werden, die zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit durch ambipolare Diffusion der Ionen benötigt wird.

Die LANGEVINsche Theorie kann also nicht exakte Werte für die elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas liefern.

7. Über die Bestimmung der Temperatur eines Hochdruckplasmas mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit nach § 5 ermöglicht bereits, aufbauend auf entsprechenden Überlegungen von P. SCHULZ [*36*], die Bestimmung der Temperatur einer in Längsrichtung homogen aufgebauten Hochdrucksäule, wenn nur noch als wesentliches experimentelles Hilfsmittel eine Messung der Strahldichte- bzw. Leuchtdichteverteilung verwandt wird, wie bereits in früheren Arbeiten dargelegt [*33*], [*34*]. Eine derartige Plasmasäule liegt z.B. bei flüssigkeitsgekühlten Xenon-Hochdrucklampen vor, die von K. LARCHÉ [*22*], [*23*] eingehend beschrieben worden sind. Aus der Messung der Strahldichte- bzw. Leuchtdichteverteilung quer zur Bogenachse kann die Strahlungsleistungsdichte in W/cm^3 bzw. die Lichtstärke je Volumeneinheit in cd/cm^3 in Abhängigkeit von der radialen Entfernung r von der Bogenachse berechnet werden und daraus mittels der bekannten Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur die Temperaturkurve als Funktion von r*. Dieser Temperaturkurve wird eine solche Höhe erteilt, daß das über die elektrische Leitfähigkeit berechnete Integral der Stromdichte über den Querschnitt den beobachteten Strom liefert; damit kann dann ein die Strahlung charakterisierender Mittelwert als „effektive Temperatur" [*10*], [*34*] festgelegt werden.

Für eine untersuchte Xenon-Hochdrucksäule einer flüssigkeitsgekühlten Xenon-Hochdrucklampe als Beispiel [*33*], [*34*] ergibt sich so für die effektive Temperatur unter Zugrundelegung der Formel (29) § 5c nunmehr [*35*]

$$T_{\mathrm{eff}} = 7700^\circ\,\mathrm{K}.$$

Dieser Wert wird durch eine andere von MAECKER und PETERS [*26*] entwickelte Temperaturbestimmung, die die Strahldichteverteilung als wesentliches Element heranzieht, gestützt [*35*]. —

In der folgenden Arbeit wird die BOLTZMANN-LORENTZ-Methodik in gleicher Weise zur Erfassung des Wärmeleitvermögens eines Plasmas herangezogen.

Literatur.

[*1*] BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, Bd. 2. Leipzig 1949. — [*2*] BOHR, N.: Diss. Kopenhagen 1911. — [*3*] BOLTZMANN, L.: Vorlesungen über Gastheorie I. Leipzig 1896. — [*4*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The mathematical Theory of non-uniform Gases. Cambridge 1953. — [*5*] COHEN, R. S., L. SPITZER and P. McR. ROUTLY: Phys. Rev. **80**, 230 (1950). — [*6*] CONWELL, E., and V. F. WEISS-

* Der seinerzeit eingeführte mittlere wellenlängenunabhängige Absorptionskoeffizient $\bar{\varkappa}$ kann hier lediglich als passendes Maß für die Gesamtstrahlung aufgefaßt werden, wie in [*34*] bereits ausgeführt. Er ist daher für die obigen Überlegungen ohne weitere Bedeutung.

KOPF: Phys. Rev. **77**, 388 (1950). — [*7*] COWLING, T. G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **183**, 453 (1945). — [*8*] DEBYE, P.: Ann. Phys. **33**, 485 (1910). — [*9*] DRUDE, P.: Ann. Phys. (4) **1**, 566 (1900). — [*10*] ELENBAAS, W.: The High Pressure Mercury Vapour Discharge. Amsterdam 1951. — [*11*] ENSKOG, D.: Phys. Z. **12**, 533 (1911). — [*12*] ENSKOG, D.: Ann. Phys. (4) **38**, 731 (1912). — [*13*] ENSKOG, D.: Diss. Upsala 1917. — [*14*] ENSKOG, D.: Ark. Matemat. Astronomi och Fysik, Ser. A **21**, Nr. 13 (1928). — [*15*] EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II/1. Leipzig 1950. — [*16*] GRAHAM, W. J., and A. J. RUHLIG: Phys. Rev. **94**, 25 (1954). — [*17*] GVOSDOVER, S. D.: Physik. Z. Sowj. **12**, 164 (1937). — [*18*] HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids. New York 1954. — [*19*] KOLLATH, R.: Ann. Phys. (5) **15**, 485 (1932). — [*20*] KRETSCHMANN, E.: Ann. Phys. (4) **74**, 189 (1924). — [*21*] LANGEVIN, P.: Ann. chim. phys. (7) **81**, 245 (1905). — [*22*] LARCHÉ, K.: Elektrotechn. Z. **72**, 427 (1951). — Z. VDI **94**, 453 (1952). — [*23*] LARCHÉ, K., K. ITTIG u. F. MICHALK: Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft, Bd. 6, S. 33. Berlin 1953. — [*24*] LORENTZ, H. A.: Proc. Amst. Acad. **7**, 438 (1905). — [*25*] LORENTZ, H. A.: The Theory of Electrons. Leipzig 1909. — [*26*] MAECKER, H., u. TH. PETERS: Z. Physik **139**, 448 (1954). — [*27*] MAECKER, H., TH. PETERS u. H. SCHENK: Z. Physik **140**, 119 (1955). — [*28*] MASSEY, H. S. W., and E. H. S. BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford 1952. — [*29*] MAYER, H. F.: Ann. Phys. **62**, 358 (1920). — [*30*] MÜLLER-POUILLET IV/4, S. 496ff. Braunschweig 1934. — [*31*] PRZIBRAM, K.: Handbuch der Physik, Bd. XXII/1. Berlin 1933. — [*32*] RICHARDSON, O. W.: Phil. Mag. (VI) **23**, 595 (1912). — [*33*] SCHIRMER, H.: Z. Physik **136**, 87 (1953). — [*34*] SCHIRMER, H.: Z. angew. Phys. **6**, 3 (1954). — [*35*] SCHIRMER, H.: Applied Scientific Research. Im Erscheinen. — [*36*] SCHULZ, P.: Ann. Phys. (6) **1**, 319 (1947). — [*37*] SPITZER, L., and R. HÄRM: Phys. Rev. **89**, 977 (1953). — [*38*] WEIZEL, W., u. R. ROMPE: Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig 1949.

Dr. H. SCHIRMER, Berlin NW 87,
Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 14—20 (1955).

Aus dem National Physical Laboratory of India, New Delhi.

Ultraschallausbeute eines Quarzstrahlers in verschiedenen Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren.

Von

S. Parthasarathy, M. Pancholy und C. B. Tipnis.

(Eingegangen am 6. Juni 1955.)

Es wird untersucht, welche Hochfrequenzspannung erforderlich ist, um in verschiedenen Flüssigkeiten die gleiche Veränderung des Brechungsindex in der Nähe der Kristalloberfläche hervorzurufen. Es wird gezeigt, daß die Ausbeute des Kristalls von der Flüssigkeit abhängt, in der er schwingt.

1. Einleitung.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Flüssigkeiten nach einem verbesserten optischen Verfahren[1,2] (worüber Arbeiten in dieser Zeitschrift erschienen sind) fiel uns auf, daß es von Interesse ist, Änderungen der an die Kristallflächen gelegten Erregungsspannung zu untersuchen, um in jeder Flüssigkeit dasselbe Beugungsbild mit ähnlicher Verteilung der Lichtintensität zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wird diese visuelle Beobachtungsmethode benutzt, um eine für alle Flüssigkeiten gleiche Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeit in der Nähe der Kristalloberfläche zu erreichen. Gleichzeitig wird das Verhältnis zwischen elektrisch zugeführter Energie und Schallausbeute in verschiedenen Flüssigkeiten untersucht.

2. Theorie.

a) In einem Punkt des Schallstrahles in der Flüssigkeit ist die maximale Dichteänderung gegeben durch

$$d\varrho = \varrho_m - \varrho_0. \tag{1}$$

Dabei ist ϱ_0 die Dichte der Flüssigkeit ohne Schallfeld und ϱ_m der augenblickliche Maximalwert, den die Dichte an diesem Punkt erreicht.

---

[1] Parthasarathy, S., C. B. Tipnis u. M. Pancholy: Z. Physik **140**, 156 (1955).

[2] Parthasarathy, S., M. Pancholy u. C. B. Tipnis: Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten nach einem verbesserten optischen Verfahren und das Verhältnis zwischen Absorption und spezifischer Wärme. Z. Physik (im Erscheinen).

Ist andererseits ξ_m die maximale Teilchenverschiebung, so wird ϱ_m auch gegeben durch

$$\varrho_m = \varrho_0 \left(1 + \frac{2\pi f}{c_2} \xi_m\right). \tag{2}$$

Dabei ist f die Frequenz der Schallwellen und c_2 die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit.

Aus (1) und (2) folgt

$$d\varrho = \varrho_0 \cdot \frac{2\pi f}{c_2} \cdot \xi_m. \tag{3}$$

Bezeichnet μ den Brechungsindex des Mediums ohne Schallfeld, so ist gemäß der Formel von LORENTZ

$$\frac{(\mu^2 - 1)}{(\mu^2 + 2)} \cdot \frac{1}{\varrho_0} = \text{constans},$$

also

$$d\mu = \frac{d\varrho}{\varrho_0} \cdot \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{6\mu}. \tag{4}$$

Nach (3) und (4) ist der Maximalwert von $d\mu$ gegeben durch die Beziehung

$$d\mu = \frac{2\pi f}{c_2} \cdot \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{6\mu} \xi_m. \tag{5}$$

Nehmen wir weiter an, daß der Schall in der Flüssigkeit durch den Kristall so erzeugt wird, daß Energie vom Quarz in die Flüssigkeit übertragen wird, so ist

$$\frac{\xi_{Fl}}{\xi_Q} = \frac{\varrho_1 c_1}{(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)},$$

oder

$$\xi_{Fl} = \xi_Q \cdot \frac{\varrho_1 c_1}{(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)}, \tag{6}$$

wo ξ_Q und ξ_{Fl} die Teilchenverschiebungen an der Randfläche im Quarz bzw. in der Flüssigkeit bedeuten, während $\varrho_1 c_1$ und $\varrho_2 c_2$ (Dichte × Schallgeschwindigkeit) Werte bezüglich Quarz und Flüssigkeit sind.

Der Wert von ξ_Q, der maximalen Verschiebung, wird für die Resonanzfrequenz gegeben durch

$$\xi_{Q\,(\max)} = \frac{2 c_{11} \cdot d \cdot V}{\pi \cdot c_1 \cdot \varrho_2 c_2}. \tag{7}$$

Hier ist c_{11} der Elastizitätsmodul der Dickenschwingungen der zur x-Achse senkrechten Fläche, V die an den Flächen des schwingenden Kristalls anliegende Effektivspannung, und d ist angenähert gleich $2_{m\mu/V}$.

Aus (6) und (7) ergibt sich der Wert von $\xi_{Fl\,(\max)}$ zu

$$\xi_{Fl\,(\max)} = \frac{4 \cdot c_{11} \cdot d \cdot V \cdot \varrho_1}{\pi \cdot \varrho_2 c_2 (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)}. \tag{8}$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in (5) ergibt als Maximaländerung des Brechungsindex der Flüssigkeit in der Nähe der zur x-Achse senkrechten Oberfläche des strahlenden Quarzkristalls, der mit seiner Resonanzfrequenz schwingt:

$$d\mu = \frac{4}{3} \cdot \frac{f \cdot c_{11} \cdot d \cdot \varrho_1}{3 \cdot 10^2} \left\{ \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2) \cdot V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu \cdot (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)} \right\}, \tag{9}$$

dabei wird V in Volt gemessen.

Aus (9) ist ersichtlich, daß für feste Frequenz der Term vor der Klammer konstant ist und der Wert von $d\mu$ für verschiedene Flüssigkeiten nur vom Term innerhalb der Klammern abhängt.

b) Wird Licht von einem Ultraschallstrahl in einer Flüssigkeit gebeugt, so hängt die Intensität in den einzelnen Beugungsordnungen von der Intensität des Schallfeldes ab. Rechnet man mit den in der elementaren Theorie von RAMAN und NATH[3] gemachten Voraussetzungen, so wird das Verhältnis der Intensitäten der m-ten und n-ten Ordnung gegeben durch

$$\frac{J_m^2\left(\frac{2\pi \cdot d\mu \cdot L}{\lambda}\right)}{J_n^2\left(\frac{2\pi \cdot d\mu \cdot L}{\lambda}\right)}.$$

Dabei ist $d\mu$ die maximale, durch die Ultraschallwellen erzeugte Änderung des Brechungsindex, L die Länge des vom Licht im Ultraschallfeld zurückgelegten Weges und λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes.

Beschränkt man sich auf die Betrachtung der Beugungslinie nullter Ordnung, so sieht man, daß ihre Intensität mit einem Maximalwert einsetzt und bis auf den für eine gewisse Schallintensität erreichten Wert Null abfällt, wenn man die Intensität des Schallfeldes und damit $d\mu$ vom Werte Null an steigert.

Bei allmählicher Steigerung der Erregung des schwingenden Kristalls zeigt der erste Wert, für den die Linie nullter Ordnung verschwindet, an, daß der Faktor $\frac{2\pi\, d\mu\, L}{\lambda}$ einen vom betrachteten Medium unabhängigen Wert hat. Wird das Experiment mit einem extrem engen Lichtstrahl durchgeführt, der unmittelbar über der strahlenden Kristallfläche durch die Flüssigkeit hindurchgeht, und wird auf obige Bedingung in verschiedenen Flüssigkeiten eingestellt, so kann man annehmen, daß für die anfängliche Schallintensität jedesmal der Faktor $\frac{2\pi\, d\mu\, L}{\lambda}$ einen festen Wert hat. Sind L und λ fest, so heißt das $d\mu = \text{constans}$. Daraus ergibt sich

$$d\mu = \frac{4}{3} \cdot \frac{f \cdot c_{11}\, d \cdot \varrho_1}{3 \cdot 10^2} \cdot \left\{ \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2) \cdot V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu \cdot (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)} \right\} = \text{constans}, \tag{10}$$

[3] RAMAN, C. V., u. N. S. NAGENDRA NATH: Proc. Ind. Acad. Sci. 2, 406 (1935).

oder

$$\frac{\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)\,V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)} = \text{constans.} \tag{11}$$

Die vorliegenden Experimente sind an einer Reihe von Flüssigkeiten durchgeführt. Die Hochfrequenzspannung wird jedesmal so eingestellt, daß im Beugungsspektrum die Linie nullter Ordnung verschwindet. Der einfallende Lichtstrahl geht unmittelbar oberhalb der Schallquelle durch die Flüssigkeit hindurch. Unter Benutzung der verschiedenen beobachteten Werte wird die rechte Seite von Gl. (11) berechnet.

3. Experimentelle Durchführung.

Es wurde die gewöhnliche Beugungsanordnung von Debye und Sears benutzt. Sie wurde etwas modifiziert, um innerhalb der von der elementaren Theorie von Raman und Nath gesetzten Grenzen zu bleiben. Ein durch einen Kollimator parallel gemachter monochromatischer Lichtstrahl fiel durch einen engen Spalt von etwa 1 mm Öffnung und dann unmittelbar oberhalb der strahlenden Fläche des schwingenden Kristalls senkrecht auf den Schallstrahl. Die Flüssigkeit befand sich in einem Glasgefäß aus parallelen ebenen Platten, senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung des Schalls. Auf die Flüssigkeitssäule war oben ein ausgehöhlter Schaumglasblock (foam glass) aufgesetzt, dessen Hohlraum die Ausbildung stehender Wellen verhindern sollte. Die benutzte Schaumglasglocke bestand nicht aus einem, sondern aus zwei eng aneinanderliegenden Stücken, um zu vermeiden, daß Luftblasen in dem Hohlraum blieben. In jeder Flüssigkeit wurde die geforderte Bedingung, nämlich das erstmalige angenäherte Verschwinden der zentralen Ordnung, durch Veränderung der an den Kristall gelegten Hochfrequenzspannung erreicht.

Der Kristall wurde von einem Hochfrequenzgenerator mit Trennverstärker erregt. Die Hochfrequenzausgangsspannung am Kristall wurde durch Veränderung der Hochspannung an der Verstärkerstufe des Generators reguliert. Die Schwingungsstufe lief unter festen Bedingungen. Die an die Kristallflächen angelegte Spannung wurde mit einem Vakuumröhrenvoltmeter gemessen, das über den Kristall verbunden war, und in dem das Anzeigegerät durch ein geeignet geshuntetes Galvanometer mit Lampe und Skala ersetzt worden war, um die Hochfrequenzspannung genau ablesen zu können. Das Gefäß wurde mit einem Deckel mit zwei Löchern versehen, durch deren eines die Flüssigkeit mittels eines Saughebers entfernt werden konnte. Daraufhin konnte durch das gleiche Loch Luft eingeblasen werden, die durch das andere ausströmte.

So konnte das Gefäß getrocknet und eine andere Flüssigkeit mit einer Pipette eingeführt werden, ohne daß es irgendwie verändert worden

wäre. Es wurden verschiedene Messungen durchgeführt und der Mittelwert der Spannung berechnet, die nötig ist, um für jede Flüssigkeit minimale Intensität der zentralen Ordnung zu erhalten. Acht Flüssigkeiten wurden untersucht. Die Frequenz der Kristallschwingungen betrug $2{,}967 \cdot 10^6$ Hz und die Temperatur der Flüssigkeiten etwa 28° C.

Die folgende Tabelle gibt die Mittelwerte der Spannungen, die gleiche Werte der maximalen Änderung des Brechungsindex in der Nähe der Schallquelle für verschiedene Flüssigkeiten ergeben. Das Kriterium hierfür ist das Verschwinden der zentralen Ordnung der grünen Quecksilberlinie ($\lambda = 5461$ Å), wenn der Lichtstrahl sehr nahe am Quarzkristall durch die Flüssigkeit hindurchgeht.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Angelegte Spannung	Flüssigkeit	Angelegte Spannung
1. Schwefelkohlenstoff .	160,0	5. Benzol	181,0
2. Tetrachlorkohlenstoff .	165,0	6. n-Butylalkohol . .	200,5
3. m-Xylol	176,0	7. Äthylalkohol . . .	208,0
4. Toluol	177,0	8. Azeton	217,0

Es sei nochmals erwähnt, daß die angegebenen Spannungen Mittelwerte über verschiedene Messungen sind. Obgleich man einen kleinen Temperaturanstieg infolge Schallabsorption und dielektrischer Erwärmung erwarten könnte, besonders in der Nähe des Quarzes, wo die Beugungsbeobachtungen durchgeführt wurden, waren die Ergebnisse konstant und reproduzierbar. Daher konnten aus diesen Gründen entstandene Fehler vernachlässigt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion.

Der Wert der rechten Seite von (9) kann nun durch Einsetzen der Werte der anderen Faktoren und der in Tabelle 1 angegebenen Spannungen bestimmt werden. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2, Reihe 8 aufgeführt

Tabelle 2.

$\varrho_1 c_1$ (von Quarz) $= 145 \cdot 10^4$ g cm^{-2} sec^{-1}.

Flüssigkeit	Spannung (V)	μ	μ^2-1	μ^2+2	Geschw. bei 28° (cm/sec $\cdot 10^{-2}$)	$\varrho_2 c_2$ g cm^{-2} sec^{-1} $\cdot 10^{-3}$	$\frac{(\mu^2-1)(\mu^2+2)\cdot V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)} \cdot 10^{+14}$
1. Schwefelkohlenstoff	160	1,619	1,621	4,621	1171	146	2,712
2. Tetrachlorkohlenstoff	165	1,460	1,336	4,336	949,3	150	2,874
3. m-Xylol	176	1,497	1,241	4,241	1356	116	2,512
4. Toluol	177	1,496	1,238	4,238	1344	115	2,564
5. Benzol	181	1,501	1,254	4,254	1342	166	2,632
6. n-Butylalkohol . .	200	1,399	0,958	3,958	1283	103	2,650
7. Äthylalkohol . . .	208	1,361	0,852	3,852	1194	93	2,943
8. Azeton	217	1,359	0,847	3,847	1206	94	2,975

Aus diesen Ergebnissen sieht man, daß der Faktor

$$\frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2) \cdot V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)}$$

sich experimentell als konstant ergibt, wie es erwartet wurde. Die Abweichung der verschiedenen Werte vom Mittel beträgt weniger als 10%. Das liegt innerhalb der experimentellen Genauigkeit.

Die Beziehung zwischen der an den Quarz angelegten Spannung und der anfänglichen Schallintensität.

Die Intensität einer Schallwelle ist gegeben durch

$$I = 2 \varrho c \cdot \pi^2 \cdot f^2 \cdot (\xi_m)^2.$$

Hier ist ξ_m die Teilchenverschiebung in einem Medium der akustischen Impedanz ϱc und f die Frequenz der Schallwelle. Daher ist die Anfangsintensität des Schalls in einem Medium der akustischen Impedanz $\varrho_2 c_2$:

$$I_0 = 2 \varrho_2 c_2 \cdot \pi^2 \cdot f_2 \cdot (\xi_m)^2. \tag{12}$$

Die maximale Änderung des Brechungsindex in der Nähe der Schallquelle, die dieser Intensität entspricht, ist nach (5)

$$d\mu = \frac{2\pi f}{c_2} \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{6\mu} \xi_m. \tag{13}$$

Eliminiert man ξ_m aus (12) und (13), so folgt

$$I_0 = \frac{18 \varrho_2 c_2^3 (d\mu)^2 \mu^2}{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{10^7}, \tag{14}$$

dabei wird I_0 in Watt pro Quadratzentimeter gemessen. Einsetzen des Wertes (8) für ξ_m in (12) liefert

$$I_0 = \frac{32 \cdot f^2 \cdot c_{11}^2 \cdot d^2 \cdot V^2 \cdot \varrho_1^2}{\varrho_2 c_2 (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)^2} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^{11}}, \tag{15}$$

wo I_0 in Watt pro Quadratzentimeter und V in Volt gemessen werden. Aus (10) ergibt sich

$$d\mu = \frac{4}{3} \cdot \frac{f \cdot c_{11} \cdot d \cdot \varrho}{3 \cdot 10^2} \cdot \left\{ \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2) \cdot V}{c_2 \cdot \varrho_2 c_2 \cdot \mu (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)} \right\} \tag{16}$$

und aus (15) und (16)

$$I_0 = \frac{24\, d\mu}{3 \cdot 10^9} \cdot f \cdot \varrho_1 \cdot c_{11} \cdot d \left\{ \frac{\mu \cdot c_2 \cdot V}{(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)} \right\}. \tag{17}$$

Deshalb ist gemäß (14) für konstantes $d\mu$ und einen bestimmten Kristall bei fester Frequenz

$$I_0 \sim \frac{\varrho_2 \cdot c_2^3 \cdot \mu^2}{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2} \tag{18}$$

und nach (17)

$$I_0 \sim \frac{\mu \cdot c_2 \cdot V}{(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}. \tag{19}$$

Sind also die für $d\mu$ und I_0 abgeleiteten Ausdrücke korrekt, dann sollten sich die aus der rechten Seite von (18) bzw. (19) berechneten Änderungen von I_0 als ähnlich erweisen. Dies ist in den Reihen (3) und (5) von Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Flüssigkeit	$\frac{\varrho_2 c_2^3 \mu^2}{(\mu^2-1)^2(\mu^2+2)^2} \cdot 10^{-13}$		$\frac{\mu \cdot c_2 \cdot V}{(\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)(\mu^2-1)(\mu^2+2)} \cdot 10^{+3}$	
1. Schwefelkohlenstoff .	9354	1	2537	1
2. Tetrachlorkohlenstoff	8588	0,9181	2468	0,9727
3. m-Xylol	17260	1,845	4335	1,709
4. Toluol	16590	1,774	4306	1,697
5. Benzol	16700	1,786	4364	1,720
6. n-Butylalkohol . . .	22550	2,411	6112	2,409
7. Äthylalkohol	22780	2,435	6670	2,629
8. Azeton	23760	2,590	7068	2,786

Man sieht, daß die aus (18) berechneten und aus (19) erhaltenen Änderungen von I_0 ähnlich sind. Die Differenz der Werte ist kleiner als 10%, liegt also innerhalb der Fehlerschranken. Dies zeigt indirekt, daß das nach (15) bestimmte Verhältnis zwischen anfänglicher Schallintensität und angelegter Spannung bei der Frequenz $3 \cdot 10^6$ Hz korrekt sein könnte. Indessen sei darauf hingewiesen, daß sich bei einem kürzlich im hiesigen Laboratorium[4] durchgeführten Experiment, bei dem die Anfangsintensität durch Messung des Strahlungsdruckes bestimmt wurde, die Ergebnisse von den obigen unterschieden. Durch direkte Messung der Schallintensität wurde gezeigt, daß $I_0 \sim \alpha/r^2$ (α ist der Absorptionskoeffizient der Schallwellen) für alle Flüssigkeiten bei niederen Frequenzen. Für $5 \cdot 10^6$ Hz ist diese Beziehung nur noch für solche Flüssigkeiten gut erfüllt, die keine anomale Absorption zeigen, während sie für $15 \cdot 10^6$ Hz völlig zusammenbricht. Indessen sind experimenteller Aufbau und die benutzte Näherung in der vorliegenden Arbeit verschieden von denen, die zur direkten Messung der Intensität dienten.

Dr. S. Parthasarathy,
National Physical Laboratory of India, New Delhi 12, Hillside Road, India.

[4] Parthasarathy, S., S. S. Chari and D. Srinivasan: J. Chem. Phys. **21**, 185 (1953).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 21—41 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg.

Fabry-Perot-Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten.

Von

SIEGFRIED PENSELIN und ANDREAS STEUDEL.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. Juni 1955.)

Es wurden Verspiegelungen für FABRY-PEROT-Interferometer aus dielektrischen Substanzen durch Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt. Die Spiegel bestehen aus $\lambda/4$-Schichten, die abwechselnd hohen und niedrigen Brechungsindex besitzen. Die verwandten Substanzen sind: für 3000 bis 4000 Å $PbCl_2$ und MgF_2, für $\lambda > 4000$Å ZnS und Kryolith. Mit neun Schichten erreicht man Reflexionsvermögen über 97% bei einer mittleren Absorption von 0,9% für ZnS-Kryolith und 1,9% für $PbCl_2-MgF_2$. Bei diesem hohen Reflexionsvermögen ist die Halbwertsbreite einer monochromatischen Linie im wesentlichen nur noch durch die Unebenheiten der Interferometerplatten und nicht mehr durch das Reflexionsvermögen bedingt. $PbCl_2$-Schichten wurden gegen die trübende Einwirkung der Luftfeuchtigkeit durch eine $\lambda/2$-Schicht aus MgF_2 geschützt. Wegen der endlichen Breite des Reflexionsmaximums sind für $\lambda < 3200$ Å aufgedampfte Spiegel im Sichtbaren durchlässig. Solche Spiegel wurden mit Justierschichten versehen, die bei einer Wellenlänge im Sichtbaren ein zur Justierung des Interferometers ausreichendes Reflexionsvermögen erzeugten. Alternierende 13fach-Schichten, deren Einzelschichten in geeigneter Weise von der $\lambda/4$-Bedingung abwichen, zeigten eine wesentliche Verbreiterung des Reflexionsmaximums. Unterhalb von $\sim$6000 Å sind dielektrische Spiegel Metallspiegeln durch ihre geringere Apparatebreite und ihren geringeren Belichtungsfaktor überlegen. Ganz erhebliche Vorteile werden im Ultravioletten durch Verwendung von Spiegeln aus $PbCl_2$ und MgF_2 an Stelle von Aluminiumspiegeln erzielt.

1. Einleitung.

Für optische Hyperfeinstrukturuntersuchungen findet als hochauflösender Spektralapparat fast ausschließlich das FABRY-PEROT-Interferometer (FPI) Verwendung, das durch seine Anpassungsfähigkeit an den jeweiligen Zweck der Untersuchung (z. B. die Möglichkeit, das Dispersionsgebiet variieren zu können), seine Lichtstärke und seine relativ geringen Anschaffungskosten gegenüber anderen Interferometern (Lummerplatte und Stufengitter) beträchtliche Vorteile aufweist. Die Leistungsfähigkeit eines FPI hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab: 1. der Planheit der beiden zu verspiegelnden Plattenoberflächen, 2. der Güte der aufgebrachten halbdurchlässigen Verspiegelungen. Die vorliegende Arbeit soll sich mit dem zweiten Punkt, der Herstellung hochwertiger FPI-Verspiegelungen befassen.

Interferometerverspiegelungen wurden bisher im allgemeinen durch Aufdampfen von Metallschichten im Hochvakuum hergestellt. Dabei fand im Bereich oberhalb von etwa 3800 Å meist Silber, unter 3800 Å Aluminium Verwendung. Die besten bekannten Metallverspiegelungen für FPI sind in den Arbeiten von KUHN und WILSON [*10*] (Ag), BURRIDGE, KUHN und PERY [*2*] (Al) und LÜHRS [*12*] (Ag und Al) beschrieben. In den letzten Jahren erschienen in der Literatur Daten über Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten: GIACOMO [*5*], JARRETT [*8*], [*9*], RING und WILCOCK [*15*], [*16*], STONE [*17*]. Diese dielektrischen Spiegel bestehen aus hoch- und niedrigbrechenden, fast absorptionsfreien Substanzen, die alternierend in Schichten der optischen Dicke $\lambda/4$ im Hochvakuum aufgedampft werden*. Die Absorption der so hergestellten Spiegel ist bei vergleichbarem Reflexionsvermögen geringer als bei Metallspiegeln. Bisher liegen nur vereinzelte Angaben über FPI-Spiegel aus Vielfachschichten für den sichtbaren Spektralbereich vor. Dielektrische FPI-Spiegel für das Ultraviolette sind überhaupt noch nicht verwandt worden. Gerade hier lassen aber solche Spiegel ganz entscheidende Verbesserungen erwarten, da Metallspiegel im Ultravioletten nur relativ geringes Reflexionsvermögen und hohe Absorption besitzen. Deshalb wird im folgenden die Herstellung von FPI-Spiegeln aus dielektrischen Substanzen für den sichtbaren und den nahen ultravioletten Spektralbereich beschrieben, ferner werden systematische Messungen der Spiegeleigenschaften angegeben, die einen Vergleich mit den entsprechenden Daten von Metallspiegeln ermöglichen.

2. Allgemeines über dielektrische Vielfachschichten.

Eine Erhöhung des an der Oberfläche eines Trägers (FPI-Platte) mit dem Brechungsindex n_T vorhandenen Reflexionsvermögens R erfolgt, wenn auf den Träger eine Schicht der optischen Dicke $\lambda_0/4$ ($\lambda_0/4$-Schicht) aus einer (absorptionsfreien) Substanz mit dem Brechungsindex $n_h > n_T$ aufgedampft wird. Eine stärkere Vergrößerung von R ergibt sich durch Anbringen weiterer $\lambda_0/4$-Schichten mit dem Brechungsindex n_h, die jeweils den optischen Abstand $\lambda_0/4$ voneinander haben. Dieser Idealfall wird realisiert, indem man zwischen die hochbrechenden Schichten als Abstandshalter $\lambda_0/4$-Schichten eines dielektrischen Mediums mit möglichst niedrigem Brechungsindex n_n bringt. In reflexionserhöhenden Vielfachschichten ist also die Reihenfolge der Schichten mit hohem (n_h) und niedrigem (n_n) Brechungsindex $n_h, n_n, n_h, \ldots, n_n, n_h$.

* Spiegel, die aus einer größeren Anzahl alternierender, dielektrischer Schichten bestehen, wurden schon in einer Patentschrift des Jena'er Glaswerks Schott u. Gen. beschrieben (GEFFCKEN, W., u. E. BERGER: Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 904357, angemeldet 1943). In einer weiteren Patentschrift wurde auf die Verwendung dieser Schichten als FPI-Spiegel hingewiesen (GEFFCKEN, W.: Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 913005, angemeldet 1944).

Mit der üblichen Rekursionsformel (vgl. z. B. MACNEILLE und DIXON [*13*]) wurde für zwei Substanzen mit $n_h = 2{,}3$ und $n_n = 1{,}38$, die keine Dispersion und Absorption besitzen sollen, das Reflexionsvermögen (senkrechte Inzidenz) für alternierende $\lambda_0/4$-Schichten auf absorptionsfreiem Träger ($n_T = 1{,}52$) in Abhängigkeit vom Phasenwinkel $\varphi = 2\pi n d/\lambda$ ($nd = \lambda_0/4$, d Schichtdicke) berechnet (Fig. 1). Der sich für $\lambda_0 = 4600$ Å ergebende Wellenlängenmaßstab wurde als zweite

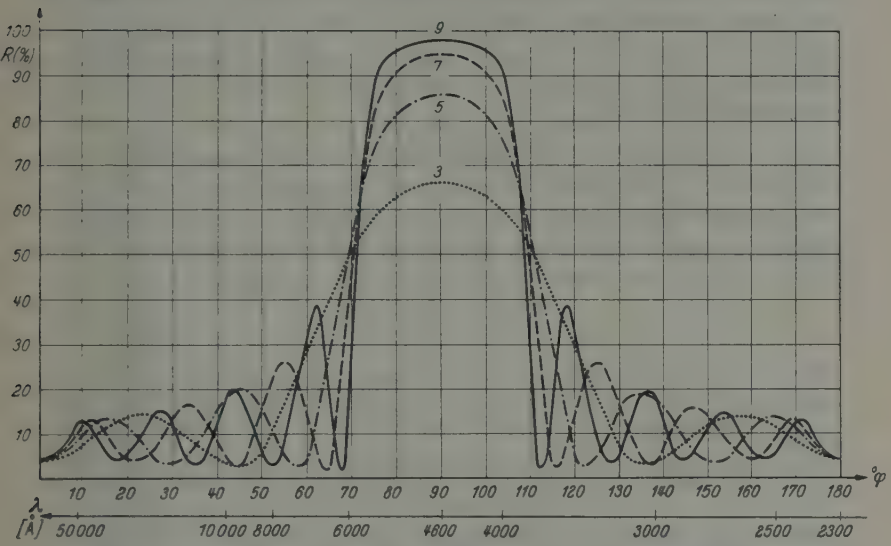


Fig. 1. Reflexionsvermögen R für senkrechte Inzidenz von alternierenden $\lambda_0/4$-Schichten aus hoch- ($n_h = 2{,}3$) und niedrig- ($n_n = 1{,}38$) brechenden dielektrischen Substanzen auf absorptionsfreiem Träger ($n_T = 1{,}52$) als Funktion des Phasenwinkels $\varphi = 2\pi n d/\lambda$ (oberer Abszissenmaßstab) bzw. der Wellenlänge λ für $\lambda_0 = 4600$ Å (unterer Abszissenmaßstab). An den Kurven steht als Parameter die Anzahl der Schichten.

Abszisse eingezeichnet. Neben dem Hauptmaximum bei $\varphi = \pi/2$, in dem das höchste Reflexionsvermögen erreicht wird, treten noch $N-1$ Nebenmaxima auf (N Anzahl der Schichten), die im linearen φ-Maßstab symmetrisch zum Hauptmaximum liegen. In Tabelle 1 sind die Reflexionsvermögen, die man im Hauptmaximum alternierender $\lambda_0/4$-Schichten aus Zinksulfid ($n_h = 2{,}4$) und Kryolith ($n_n = 1{,}38$) bei $\lambda_0 \approx 5000$ Å errechnet, angegeben. Die sich für die im nahen Ultraviolett verwandten Substanzen $PbCl_2$ ($n_h = 2{,}3$) und MgF_2 ($n_n = 1{,}40$)

Tabelle 1. *Reflexionsvermögen bei λ_0 von alternierenden $\lambda_0/4$-Schichten.*
a) ZnS ($n_h = 2{,}4$) und Kryolith ($n_n = 1{,}38$) auf Glas ($n_T = 1{,}52$);
b) $PbCl_2$ ($n_h = 2{,}3$) und MgF_2 ($n_n = 1{,}40$) auf Glas.

Zahl der Schichten		1	3	5	7	9
Reflexionsvermögen	a	33,9	70,6	89,1	96,2	98,8
	b	30,7	65,1	85,4	94,3	97,0

bei $\lambda_0 \approx 3500$ Å ergebenden Werte sind ebenfalls eingetragen. Mit 7 bis 9 Schichten läßt sich also das für eine gute FPI-Verspiegelung erforderliche Reflexionsvermögen herstellen (s. Abschnitt 3c).

3. Definition einiger für Fabry-Perot-Interferometerverspiegelungen charakteristischer Größen.

Um eine für die Praxis der optischen Hyperfeinstrukturuntersuchungen zweckmäßige Beurteilung der Güte von FPI-Spiegeln durchführen zu können und einen Vergleich zwischen dielektrischen und Metallspiegeln zu ermöglichen, sollen zunächst einige dafür geeignete Größen definiert werden.

a) Apparatebreite. Ein ideales FPI (unendlich ausgedehnte, exakt parallele und ideal ebene Spiegelflächen, keine Reflexion an den nicht verspiegelten Plattenoberflächen, keine Absorption in den Platten) erzeugt von einer monochromatischen Linie eine AIRY-Verteilung, deren Komponenten eine relative Halbwertsbreite (Apparatebreite)

$$a \approx (1 - R)/\pi \sqrt{R},$$

gemessen in Bruchteilen des Dispersionsgebietes, besitzen (Abweichung der Näherung in der Formel vom exakten Wert für $a < 0{,}15$ kleiner als 1%).

b) Belichtungsfaktor. Der Belichtungsfaktor f ist das Verhältnis der von einer monochromatischen Linie am Empfänger (Photoplatte oder Photomultiplier) erzeugten Bestrahlungsstärke zur Bestrahlungsstärke mit idealem FPI im Maximum der AIRY-Verteilung

$$f = [(1 - R)/T]^2.$$

Mit $R + T + A = 1$ folgt $f = (1 + A/T)^2$*.

Bei optischen Hyperfeinstrukturuntersuchungen wird man im allgemeinen kleines a und kleines f anstreben, d.h. Spiegel herzustellen versuchen, die bei möglichst großem Reflexionsvermögen R eine möglichst geringe Absorption A besitzen. Allerdings nimmt A/T mit wachsendem R zu, so daß sich eine obere Grenze für das Reflexionsvermögen ergibt, sobald der Belichtungsfaktor ein erträgliches Maß ($f \approx 10$ bis 20) überschreitet**.

c) Begrenzung des sinnvollen Reflexionsvermögens durch die Plattenunebenheiten. Die eben erwähnte durch Ansteigen des Belichtungs-

---

* R, T und A bedeuten Reflexionsvermögen, Transparenz und Absorption *eines* FPI-Spiegels. Unterscheiden sich die beiden Spiegel in ihren Daten, so sind in sämtlichen Formeln dieser Arbeit R, T und A durch die geometrischen Mittel $\sqrt{R_1 \cdot R_2}$ usf. aus den Daten der beiden einzelnen Spiegel zu ersetzen.

** Diese Situation tritt z.B. bei der Herstellung von Aluminiumspiegeln ein.

faktors bedingte obere Grenze des Reflexionsvermögens spielt für dielektrische Spiegel keine Rolle, da diese, wie die Experimente zeigen (s. Abschnitt 5 und 6), eine außerordentlich geringe Absorption besitzen und somit immer $f < 5$ ist (s. Fig. 5). Dagegen wird durch die bei einem realen FPI unvermeidlichen Unebenheiten der Plattenoberfläche eine Grenze geliefert, über die hinaus eine weitere Steigerung des Reflexionsvermögens nicht mehr sinnvoll ist. Oberflächenfehler der Platten bewirken, daß die AIRY-Verteilung (Halbwertsbreite a) noch mit einer von

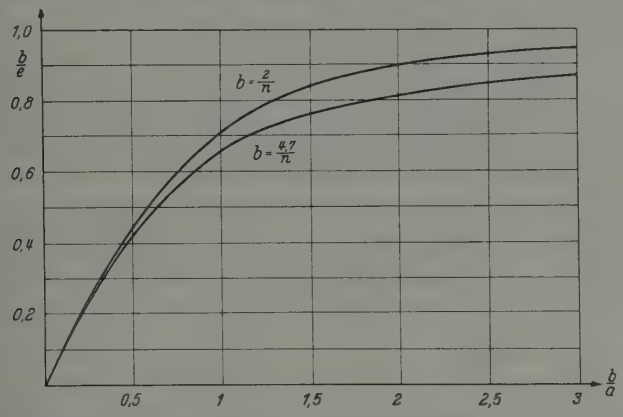


Fig. 2. b/e als Funktion von b/a für kugelhaubenförmige Plattenoberfläche ($b = 2/n$) und für Oberfläche mit Mikropoliturfehlern ($b = 4{,}7/n$). Nach CHABBAL [3]. Nähere Erläuterungen im Text.

der Art der Plattenfehler abhängigen Verteilungsfunktion der Halbwertsbreite b gefaltet werden muß, um die von einer monochromatischen Linie durch ein reales FPI erzeugte effektive Intensitätsverteilung (Halbwertsbreite e) zu erhalten. Anschaulich bedeutet diese Faltung eine Summation über viele kleine FPI mit verschiedenen Etalonabständen. Natürlich ist e stets größer als a und b, das Maximum der effektiven Verteilung niedriger als das Maximum der AIRY-Verteilung. CHABBAL [3] hat den Einfluß von Plattenfehlern für zwei Grenzfälle quantitativ behandelt : 1. die Spiegeloberfläche ist eine Kugelhaube (ohne Politurfehler) der Höhe λ/n, dann ist $b = 2/n$, gemessen in Bruchteilen des Dispersionsgebietes; 2. die Spiegeloberfläche ist eben, weist aber Mikropoliturfehler auf, deren Größe x nach einer GAUSS-Kurve um den Mittelwert $\sqrt{\overline{x^2}} = \lambda/n$ schwankt; hier ergibt sich $b = 4{,}7/n$ (in Bruchteilen des Dispersionsgebietes). Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen b/e und b/a für diese Grenzfälle. Unabhängig von der Art der Plattenunebenheiten erreicht das Verhältnis b/e für $b/a \approx 3$ einen etwa konstanten Wert. Für vorgegebenes b hat es also keinen Sinn, das Verhältnis b/a durch Erhöhung von R größer als ≈ 3 zu machen, da eine weitere Steigerung des Reflexionsvermögens das Auflösungs-

vermögen nicht mehr verbessern, sondern lediglich den Belichtungsfaktor erhöhen würde.

Die sich auf Grund der genannten Ergebnisse von CHABBAL ergebende obere Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens R_G ist in Fig. 3 in

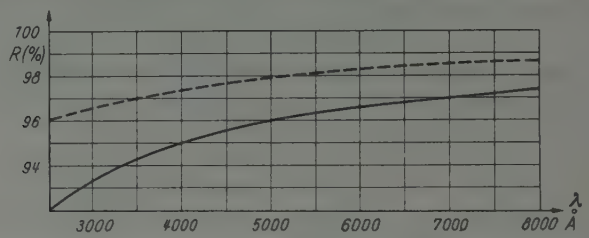


Fig. 3. Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens R_G, berechnet für kugelhaubenförmige Plattenoberfläche ($b = 2/n$) und $b/a = 3$. Ausgezogene Kurve: $n = 50$ bei $\lambda = 5000$ Å; gestrichelte Kurve: $n = 100$ bei $\lambda = 5000$ Å. Nähere Erläuterungen im Text.

Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Plattenoberflächen Kugelhauben ohne Politurfehler sind, da bei diesem Plattenfehler die geringste zusätzliche Verbreiterung auftritt ($b = 2/n$). Ferner wurde $b/a = 3$ gewählt und $n = 50$ bei $\lambda = 5000$ Å, wie es für gute FPI-Platten der Fall ist. Die Kurve für $n = 100$ bei $\lambda = 5000$ Å ist ebenfalls eingezeichnet, da bei den hohen mit dielektrischen Schichten erreichbaren Reflexionsvermögen eine Verbesserung der Spiegeloberflächen von $\lambda/50$ auf $\lambda/100$ noch wesentliche Fortschritte im Auflösungsvermögen bringen würde. Im folgenden wird nur die Kurve für $n = 50$ zur Beurteilung der hergestellten Verspiegelungen verwandt.

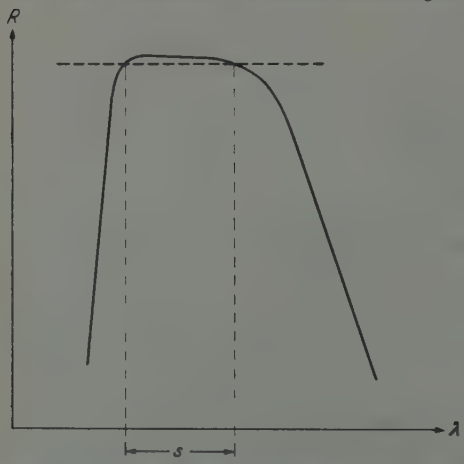


Fig. 4. Definition der nutzbaren spektralen Breite s einer FPI-Verspiegelung. Ausgezogene Kurve: Reflexionsvermögen des Spiegels; gestrichelte Kurve: Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens R_G.

d) Nutzbare spektrale Breite von FPI-Spiegeln. Da dielektrische Vielfachschichten eine starke Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge besitzen, ist es zur Beurteilung der Spiegeleigenschaften zweckmäßig, eine nutzbare spektrale Breite s der Verspiegelung zu definieren, wie dies in Fig. 4 geschehen ist: s ist der Wellenlängenbereich, in dem das Reflexionsvermögen die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens erreicht.

Die Herstellung von FPI-Verspiegelungen wird also im allgemeinen das Ziel haben, die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens bei möglichst geringem Belichtungsfaktor in einem möglichst breiten Spektralgebiet zu erreichen.

4. Experimentelle Anordnung.

a) Hochvakuum-Apparatur. Zur Erzeugung des Hochvakuums diente eine Öldiffusionspumpe mit einer Saugleistung von 250 Liter/sec bei 10^{-5} Torr. Ein Schirmblech und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle verhinderten das Eindringen von Öldämpfen in den Rezipienten. Dieser bestand aus einer Glasglocke von 26 cm Durchmesser und 45 cm Höhe. Die Druckmessung erfolgte, um eine unmittelbare Kontrolle des Vakuums während der Bedampfung zu ermöglichen, mit einem PENNING-Manometer*, das mit einem MACLEOD-Manometer geeicht wurde.

Zur Verdampfung dienten aus Molybdänblech (0,1 mm stark) hergestellte Schiffchen, die so gefaltet waren, daß sie auf ihrer ganzen Länge nahezu konstanten Metallquerschnitt besaßen, wodurch eine gleichmäßige Erhitzung beim Stromdurchgang bewirkt wurde. Zwei schräge Lappen an den Längsseiten der Öffnung der Schiffchen verhinderten ein Herausspringen der Substanzen beim Erwärmen. Elf Schiffchen waren auf einem Karussel ähnlich wie bei DUFOUR [*4*] angeordnet, das von außen mit Hilfe eines Getriebes und hochvakuumdichter Durchführung gedreht werden konnte, um das gewünschte Schiffchen in die Aufdampfstellung zu bringen. Um gegenseitige Verunreinigung der Verdampfungsgefäße durch Verspritzen von Schichtsubstanz während des Aufdampfens zu vermeiden, wurden an den Schiffchenhalterungen Schutzbleche angebracht. Zwei Schleifkontakte aus Kupfer führten den Heizstrom (100 bis 200 Amp) zu. Die Unterbrechung des Verdampfungsvorganges bei Erreichung der gewünschten Schichtdicke erfolgte durch eine von außen zu betätigende Abdeckvorrichtung.

Die beiden zu bedampfenden FPI-Platten waren in einem Abstand von 30 cm von der Verdampfungsquelle unter einem geeigneten Winkel gehaltert. Die Änderung der Schichtdicke von Plattenmitte zu Plattenrand ist bei dieser Anordnung kleiner als 1,3%. In der gleichen Entfernung von der Verdampfungsquelle befand sich eine Scheibe mit 6 Testgläsern aus Quarz, von denen jeweils eines durch Drehung der Scheibe von außen (Getriebe und hochvakuumdichte Durchführung) zur Bedampfung freigegeben werden konnte.

---

* Akustische Anzeige: der Ionisationsstrom des PENNING-Manometers wird zur Aufladung eines Kondensators in einem Kippkreis benutzt, dessen in einem Lautsprecher hörbar gemachte Kippfrequenz dann dem Ionisationsstrom und damit dem Druck proportional ist.

Um die zur Säuberung der FPI-Platten benötigte Glimmentladung möglichst auf die Platten zu konzentrieren, wurde als Hochspannungselektrode etwa 10 cm unter den FPI-Platten ein flacher Ring angebracht, der nach unten und zur Mitte des Rezipienten in etwa 2 mm Abstand von einem geerdeten Ring umgeben war; dadurch wurde die Glimmentladung in diesen Richtungen unterdrückt (vgl. [*1*]).

b) Schichtdickenkontrolle. Zur Schichtdickenkontrolle während des Aufdampfens wurde bei der Wellenlänge λ_0, für die $\lambda_0/4$-Schichten hergestellt werden sollten, die Änderung des Reflexionsvermögens des Testglases beobachtet und die Bedampfung bei Erreichung des ersten Extremums (Maximum bei hochbrechender, Minimum bei niedrigbrechender Schicht) unterbrochen. Als Lichtquelle für den Teststrahlengang diente das Kontinuum einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HBO 500). Das Licht trat von unten in die Vakuumapparatur ein, wurde am Testglas reflektiert, durchlief nach Verlassen der Apparatur einen Quarz-Doppelmonochromator und gelangte auf die Photokathode eines Multipliers (RCA 931 A für das sichtbare, 1 P 28 für das ultraviolette Gebiet), dessen Photostrom direkt mit einem Galvanometer gemessen wurde. Der Strahlengang war so angeordnet, daß kein von der glühenden Verdampfungsquelle ausgehendes Licht auf den Multiplier gelangen konnte*.

Da mit wachsender Schichtzahl die Änderung des Reflexionsvermögens bei Aufdampfung einer neuen Schicht rasch kleiner wird und dadurch die Genauigkeit der Schichtdickenkontrolle herabgesetzt wird, wurde jeweils nach Aufdampfen von vier Schichten das Testglas gewechselt. Es empfiehlt sich, möglichst viele Schichten auf das gleiche Testglas zu bringen, da dann Fehler, die bei der Schichtdickenbestimmung einer Schicht entstanden sind, durch die nachfolgende Schicht wieder ausgeglichen werden**.

Mit der beschriebenen Anordnung ließ sich die Schichtdickenkontrolle zwischen 3000 und 6250 Å durchführen***. Für größere Wellenlängen kann die Kontrolle durch Aufdampfen von $\lambda/2$-Schichten bei der halben Wellenlänge erfolgen, wobei allerdings die Dispersion der Schichtsubstanzen berücksichtigt werden muß.

c) Messung der optischen Daten der Verspiegelungen. Mißt man die optischen Daten R und T einer Verspiegelung direkt und berechnet aus

* Durch die Aufstellung des Monochromators im Strahlengang hinter der Apparatur würde außerdem nur ein geringer Bruchteil etwaigen Streulichtes aus der Apparatur auf die Photokathode kommen.

** Eine Beobachtung der Änderung der Transparenz, die bei hinreichender Intensität der Lichtquelle kein Wechseln des Testglases erfordern würde, war mit der vorliegenden Apparatur aus technischen Gründen nicht möglich.

*** Die Begrenzung nach unten ist durch das Kontinuum der Quecksilberlampe gegeben.

ihnen die zur Beurteilung der Güte von FPI-Verspiegelungen interessierenden Größen a und f, so sind diese für großes R mit einem erheblichen Fehler behaftet, da beide von der kleinen Größe $1-R$ abhängen, deren relativer Fehler um den Faktor $R/(1-R)$ größer ist als der relative Fehler von R. Wir sind deshalb einem von GIACOMO [5] angegebenen Verfahren gefolgt, das die direkte Messung einer von $1-R$ abhängigen Größe gestattet. Die beiden Spiegel werden zu einem FPI vereinigt, dessen genaue Justierung unwesentlich ist, und im parallelen Strahlengang mit Licht des Wellenlängenbereiches $\Delta\lambda$ beleuchtet, wobei $\Delta\lambda$ so groß gewählt wird, daß mehrere Ordnungen der AIRY-Verteilung überdeckt sind. Von der einfallenden Intensität wird dann der Bruchteil

$$I_T = T^2/(1-R^2)$$

durchgelassen. Mißt man noch die Transparenzen T_1 und T_2 der beiden einzelnen Platten ($T = \sqrt{T_1 T_2}$), so lassen sich aus T und I_T die beiden Größen a und f sehr genau bestimmen. Die Messungen erfolgten mit Hilfe des Teststrahlenganges, in den für diesen Zweck ein kurzer paralleler Strahlengang hinter dem Doppelmonochromator eingebaut war, Die Eintrittsblende des Photomultipliers war so groß gewählt, daß auch die an den nicht verspiegelten Plattenflächen entstehenden „falschen" Interferenzen in den Multiplier gelangten, wodurch sich hierfür Korrekturen erübrigten. Eine Mattscheibe vor dem Multiplier sorgte für gleichmäßige Ausleuchtung der Photokathode.

5. Aufdampfungen und Messungen.

Zur Herstellung der FPI-Vielfachschicht-Verspiegelungen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Substanzen verwandt.

Tabelle 2. *Substanzen zur Herstellung von Vielfachschichten.*
Letzte Spalte: Literaturangaben über Dispersion und Absorption der Substanzen.

Substanz	n	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Herkunft	Literatur
ZnS	~2,3		sublimiert bei 1180°	Leuchtstoffwerk Heidelberg	[6]
$PbCl_2$	~2,2	498°	954°	Merck, rein	[7], [14]
Kryolith	~1,38	1000°	2200°	Riedel de Haën, reinst, für optische Zwecke	
MgF_2	~1,38	1221°	2260°	Riedel de Haën, für optische Zwecke	[6], [11]

Normales ZnS verspritzt meist beim Erhitzen des Verdampfungsgefäßes, während sich Leuchtstoff-ZnS*, das bei seiner Herstellung

* Von der Firma Leuchtstoffwerk G.m.b.H., Heidelberg, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

einige Stunden bei 800° C getempert wird, ohne Schwierigkeiten verdampfen ließ. Die bei der Herstellung zur Erzeugung der Phosphoreszenz erfolgte Sensibilisierung mit 10^{-3} bis 10^{-2}% Cu verursachte keine feststellbaren nachteiligen Wirkungen.

Das $PbCl_2$ wurde vor dem Einfüllen in das Verdampfungsgefäß in einem Sinterkorundtiegel geschmolzen und auf einer kalten Stahlplatte ausgegossen*.

Bei der Aufdampfung von $PbCl_2$ machten wir folgende Erfahrungen: dünne $PbCl_2$-Schichten waren nach dem Aufdampfen vollkommen klar; sie zeigten jedoch, nachdem sie einen Tag der Luft ausgesetzt waren, eine milchige Trübung. Behauchen der Schicht ergab eine Verstärkung der Trübung, was die Vermutung nahelegte, daß die Trübung durch Aufnahme von Wasser zustande kommt. Dampft man auf die $PbCl_2$-Schicht eine Schutzschicht aus MgF_2, so unterbleibt die Trübung; eine Schutzschicht aus Kryolith erwies sich dagegen als wirkungslos. Wir haben nun $\lambda_0/4$-Schichtsysteme aus $PbCl_2$ und MgF_2 hergestellt und auf die letzte $PbCl_2$-Schicht noch eine $\lambda_0/2$-Schutzschicht aus MgF_2 aufgedampft, die im Reflexionshauptmaximum keine Veränderung des Reflexionsvermögens bewirken kann. Diese Systeme wiesen auch nach Monaten noch keine Trübung auf. Schichtsysteme aus $PbCl_2$ und Kryolith zeigten jedoch unabhängig davon, ob die $\lambda_0/2$-Schutzschicht aus MgF_2 oder Kryolith bestand, nach einem Tag eine Trübung, was darauf hindeutet, daß die Trübung durch im Kryolith enthaltenes Wasser hervorgerufen wird.

Beim Aufdampfen von $\lambda_0/2$-Schutzschichten aus MgF_2 auf 9fach-Schichten aus $PbCl_2$ und MgF_2 für $\lambda_0 > 4000$ Å bildeten sich kurz vor Ende des Aufdampfens der Schutzschicht feine Risse in der Schicht (möglicherweise durch einen Kristallisationsvorgang bedingt), die sich auch durch verschiedene Aufdampfbedingungen (langsames oder schnelles Aufdampfen, Aufdampfen der Schutzschicht in zwei Abschnitten im Abstand von einigen Minuten) nicht vermeiden ließen.

Die Aufdampfung von MgF_2 erfolgte bei heller Rotglut des Schiffchens, die von ZnS und Kryolith bei dunkler Rotglut, während $PbCl_2$ bereits bei noch nicht glühendem Schiffchen verdampfte. Bei allen vier Substanzen empfiehlt sich langsames Anheizen der Schiffchen ($\sim$ 4 min bis zum Beginn des Verdampfens bei der ersten Verdampfung). Zur Erzielung einer geringen Absorption der aufgedampften Schichten ist es günstig, die Verdampfungsgefäße vor der Beschickung im Hochvakuum einige Minuten bei heller Rotglut auszuglühen.

---

* Den Hinweis auf $PbCl_2$ als einer im nahen Ultravioletten absorptionsfreien hochbrechenden Substanz verdanken wir Herrn Dr. W. GEFFCKEN, Mainz, der uns freundlicherweise auch die genannte Vorbehandlung des $PbCl_2$ mitteilte.

Die einzelnen Schichten einer Substanz wurden — ohne nachteilige Wirkung auf die Absorption der Schichten — jeweils aus dem gleichen Verdampfungsgefäß aufgedampft. Die Aufdampfung einer Einzelschicht dauerte etwa 20 bis 30 sec, vom Beginn der Verdampfung an gerechnet. Die Aufdampfung eines Schichtsystems erforderte etwa 3 Std (vom Beginn der Evakuierung der Apparatur bis zur Herausnahme der Spiegel aus dem Vakuum). Während der gesamten Aufdampfung eines Schichtsystems war das Vakuum stets besser als $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Zur Säuberung wurden die Platten einige Stunden in halbkonzentrierte Salzsäure gelegt, wobei die alten Vielfachschichten bereits nach wenigen Minuten aufgelöst waren, mit destilliertem Wasser abgespült

Tabelle 3. *Aufgedampfte Vielfachschichtsysteme.*

Spalte 1: Nummer der Verspiegelung; Spalte 2: Aufdampfwellenlänge λ_0 in Å; Spalte 3: Charakterisierung des Systems; Spalte 4 bis 7: zum Maximum des mit der Verspiegelung erreichten Reflexionsvermögens gehörende Werte, Spalte 4: Reflexionsvermögen R in %, Spalte 5: Transparenz in %, Spalte 6: Apparatebreite a in % des Dispersionsgebietes, Spalte 7: Belichtungsfaktor f; Spalte 8: nutzbare spektrale Breite s in Å; Spalte 9: Nr. der Figur, in der $R(\lambda)$ dargestellt ist.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6200	$\lambda_0/4$-System, 9 Schichten ZnS-Kryolith	96,7	2,7	1,1	1,5		
2	5800	wie Nr. 1	97,2	1,9	0,9	2,2		8a
3	5400	wie Nr. 1	97,7	1,5	0,7	2,2		8a
4	5000	wie Nr. 1	96,9	2,0	1,0	2,4	900	
5	4600	wie Nr. 1	97,9	1,3	0,7	2,7	1100	8b
6	4200	wie Nr. 1	97,8	1,2	0,7	3,3	1100	8c
7	3900	wie Nr. 1	98,1	1,2	0,6	2,6		8d
8	3800	$\lambda_0/4$-System, 9 Schichten $PbCl_2$-MgF_2, $\lambda_0/2$-Schutzschicht MgF_2	96,3	2,0	1,2	3,4	550	9a
9	3600	wie Nr. 8	97,0	1,4	1,0	4,5	650	9b
10	3400	wie Nr. 8	95,9	1,7	1,3	5,6	600	
11	3200	wie Nr. 8	97,9	1,2	0,7	3,1	800	9a
12	3000	wie Nr. 8	96,3	1,8	1,2	4,4		9c
13	5000	$\lambda_0/4$-System, 7 Schichten ZnS-Kryolith	96,4	3,0	1,2	1,4	300	
14	4600	wie Nr. 13	95,5	3,5	1,5	1,7	0	8b
15	3900	wie Nr. 13	96,4	2,4	1,2	2,3	500	
16	3650	$\lambda_0/4$-System, 7 Schichten $PbCl_2$-MgF_2, $\lambda_0/2$-Schutzschicht MgF_2	92,2	4,5	2,6	3,0	0	9b
17	3000	$\lambda_0/4$-System, 7 Schichten $PbCl_2$-MgF_2, Justierschichten ($\lambda' =$ 6000 Å, s. Abschnitt 6b), $\lambda_0/2$-Schutzschicht MgF_2	94,5	2,7	1,8	4,0	400	9c
18	4600	$\lambda_0/4$-System, 5 Schichten ZnS-Kryolith						8b
19		Versuche zur Verbreiterung des Reflexionshauptmaximums, Näheres s. Abschnitt 6c						10
20								10
21								10
22								10

und unter Behauchen mit Wattebäuschen vorsichtig behandelt, bis sich beim Behauchen eine vollkommen gleichmäßige dunkle Wasserhaut bildete. Feine Staubteilchen wurden mit Hilfe einer dünnen Kollodiumhaut abgezogen. Die letzte Säuberung erfolgte in der Apparatur durch Glimmentladung (50 bis 100 mAmp, 5000 V, etwa 5 min lang bei $\sim 10^{-2}$ Torr). Die Testgläser wurden genau so sorgfältig wie die FPI-Platten gesäubert, da die Substanzen, besonders ZnS, sonst ungleichmäßige Schichten auf dem Testglas bilden, was eine Schichtdickenkontrolle unmöglich macht.

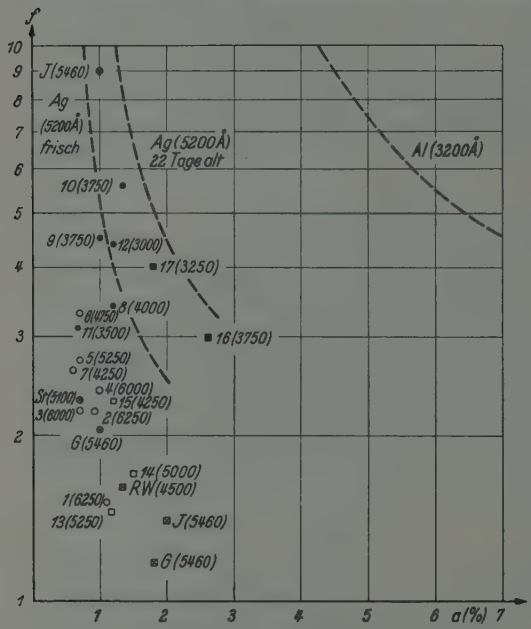


Fig. 5. *a*-*f*-Diagramm (Werte aus Spalte 6 und 7 der Tabelle 3). An den Meßpunkten die Nummer der Verspiegelung (Spalte 1, Tabelle 3), in Klammern die Wellenlänge λ in Å, für die die eingezeichneten *a*- und *f*-Werte gemessen wurden. Kreise: 9 Schichten, Quadrate: 7 Schichten. ● ■ Systeme aus $PbCl_2$ und MgF_2; ○ □ ⊗ ⊠ Systeme aus ZnS und Kryolith. ⊗ ⊠ Daten anderer Verfasser, statt Verspiegelungs-Nummer Symbol des Verfassers: *G* GIACOMO [*5*], *J* JARRETT [*8*], *S* STONE [*17*], *RW* RING und WILCOCK [*15*], [*16*]. Zum Vergleich wurden nach [*10*] und [*2*] Kurven eingezeichnet, auf denen die besten Ag- (für $\lambda = 5200$ Å, frisch und 22 Tage alt) und Al- (für $\lambda = 3200$ Å) Verspiegelungen liegen.

In Tabelle 3 sind die auf FPI-Platten aus Quarz aufgedampften Vielfachschichtsysteme zusammengestellt. Es wurde stets in der Reihenfolge n_h, n_n, n_h, ..., n_n, n_h aufgedampft (n_h hoher Brechungsindex, n_n niedriger Brechungsindex). Auf Systeme aus $PbCl_2$ und MgF_2 wurde zusätzlich eine $\lambda_0/2$-Schutzschicht aufgebracht.

Einige Stunden nach dem Aufdampfen wurden über die ganze Breite des Reflexionshauptmaximums *a* und *f* in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen und hieraus *R*, *T* und *A* berechnet. Fig. 5 zeigt den kleinsten *a*-Wert jeder Verspiegelung mit dem zugehörigen Belichtungsfaktor *f* in einem *a*-*f*-Diagramm. Die sich aus den verschiedenen Schichtsystemen ergebenden Werte der Absorption *A* sind in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Fig. 6 und 7 aufgetragen. Ersichtlich zeigt die Absorption für 9fach-Schichten aus ZnS und Kryolith im Gebiet von 4500 bis 6250 Å und für 9fach-Schichten aus $PbCl_2$ und MgF_2 zwischen 3250 und 4500 Å keinen systematischen Gang mit der Wellenlänge. Als mittlere Absorption

in den genannten Wellenlängenbereichen läßt sich für ZnS-Kryolith 0,9% und für $PbCl_2$-MgF_2 1,9% angeben.

Für die Wellenlängen außerhalb des Reflexionshauptmaximums wurde nur die Transparenz T (in Schritten von 250 Å) direkt gemessen

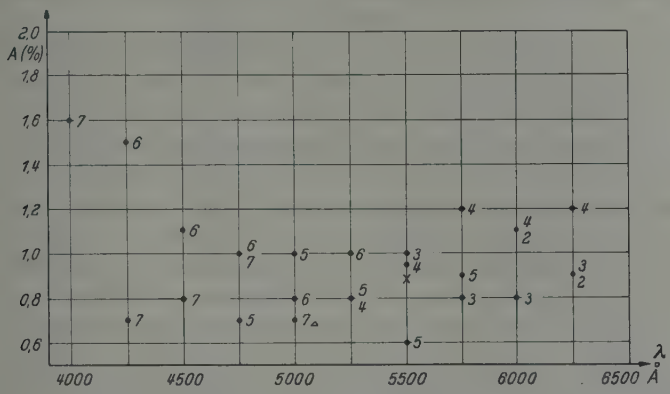


Fig. 6. Absorption von 9fach-Schichten aus ZnS und Kryolith. Zahlen an den Meßpunkten: Nummer der Verspiegelung (Spalte 1 in Tabelle 3). × Werte von GIACOMO [5], Δ Werte von STONE [17].

und das Reflexionsvermögen R unter Voraussetzung konstanter Absorption A aus $R + T + A = 1$ bestimmt. Das so im ganzen Meßbereich ermittelte Reflexionsvermögen der einzelnen Schichtsysteme ist in

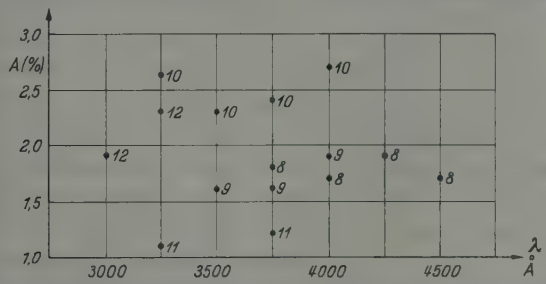


Fig. 7. Absorption von 9fach-Schichten aus $PbCl_2$ und MgF_2. Zahlen an den Meßpunkten: Nummer der Verspiegelung (Spalte 1 aus Tabelle 3).

Abhängigkeit von der Wellenlänge in den Fig. 8 und 9 dargestellt, in die außerdem die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens R_G für $n = 50$ (s. Abschnitt 3c und Fig. 3) eingezeichnet wurde.

Da ZnS bei ~4000 Å zu absorbieren beginnt, wurde das Reflexionsvermögen von ZnS-Kryolith-Schichtsystemen nur über 4000 Å gemessen. Für zwei ZnS-Kryolith-Schichtsysteme wurde die Absorption bei 3750 Å zu $A = 34{,}3\%$ und bei 3500 Å zu $A = 59{,}0\%$ bestimmt.

Die Meßfehler werden (abgesehen von etwaigen systematischen Fehlern) im wesentlichen durch Intensitätsschwankungen der Hg-Lampe

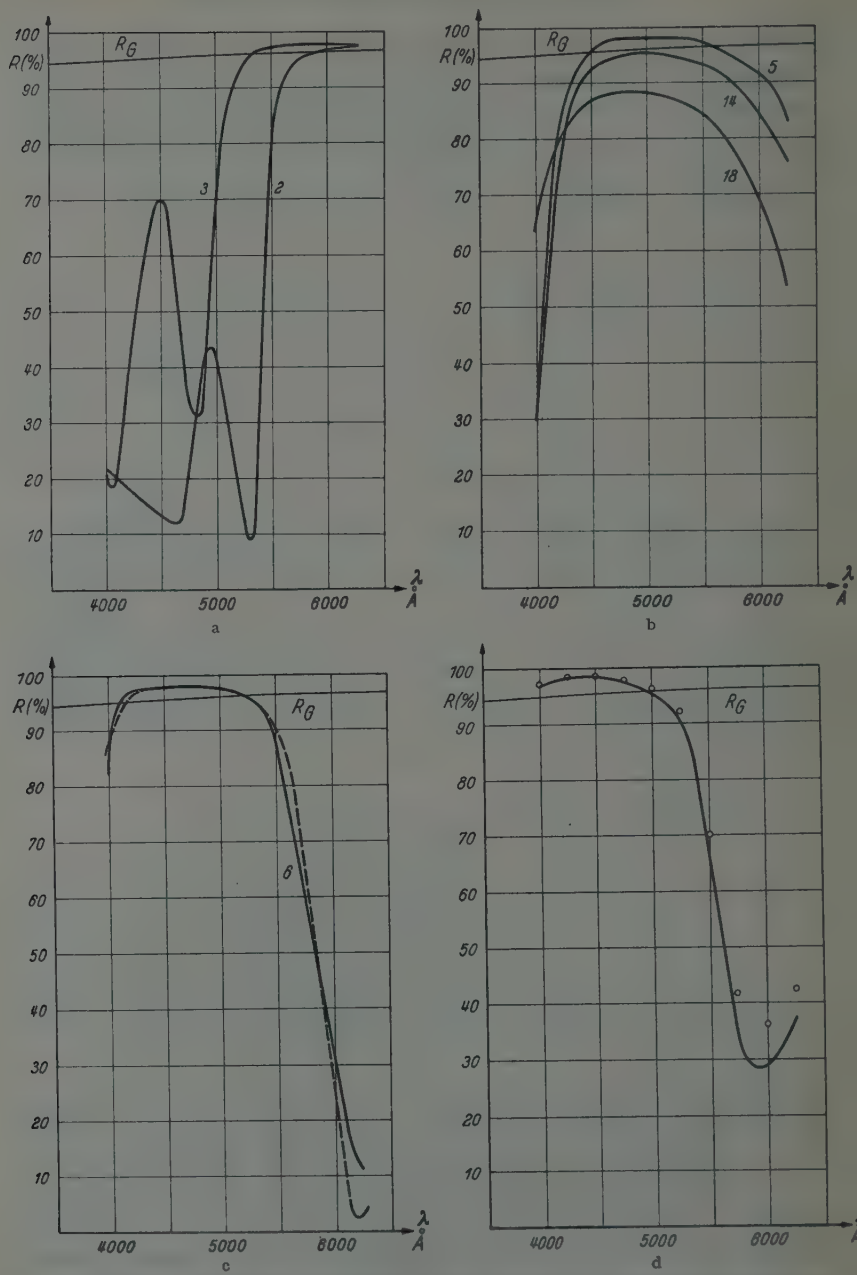


Fig. 8a—d. $R(\lambda)$ für alternierende $\lambda_0/4$-Schichten aus ZnS und Kryolith. R_G: Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens (s. Fig. 3). — a Verspiegelungen Nr. 2 ($\lambda_0 = 5800$ Å) und Nr. 3 ($\lambda_0 = 5400$ Å); 9 Schichten. — b Verspiegelungen Nr. 18, 14 und 5, bestehend aus 5, 7 und 9 Schichten bei $\lambda_0 = 4600$ Å. — c Verspiegelung Nr. 6 ($\lambda_0 = 4200$ Å); 9 Schichten; gestrichelt: berechnete $R(\lambda)$-Kurve. — d Verspiegelung Nr. 7 ($\lambda_0 = 3900$ Å); 9 Schichten; Kreise: 4 Wochen nach der Aufdampfung gemessene $R(\lambda)$-Werte.

verursacht. Der absolute Größtfehler der gemessenen Reflexionsvermögen ist etwa $\Delta R = \pm 0{,}2\%$ *. Damit ergibt sich für $R > 95\%$ der relative Größtfehler der Apparatebreite zu $\Delta a/a = \pm 5\%$.

6. Diskussion.

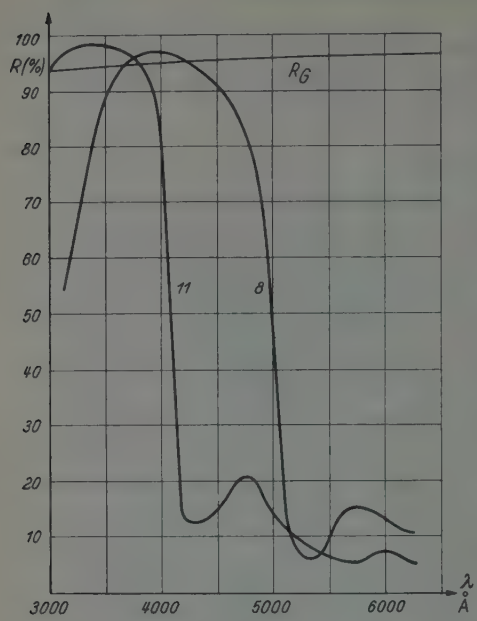
a) ZnS-Kryolith Schichtsysteme. Wie aus den Fig. 8a—d und aus Tabelle 3 zu ersehen ist, überschreitet man mit ZnS-Kryolith 9fach-Schichten im Spektralbereich von 4000 bis 6250 Å durchweg die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens. Der Belichtungsfaktor ist (s. Fig. 5) $f < 3$. Die nutzbare spektrale Breite s der einzelnen Verspiegelungen beträgt $\sim$1000 Å und nimmt ab, je weiter λ_0 zum Blauen rückt. Das letztere entspricht der Tatsache, daß die symmetrische Kurve $R = R(\varphi)$ (s. Fig. 1) zum Roten hin gedehnt wird, falls man als linearen Abszissenmaßstab λ wählt ($\varphi = 2\pi n d/\lambda$). Ein Vergleich der Fig. 8a—d zeigt, daß das Reflexionshauptmaximum gut reproduzierbar ist, während die Nebenmaxima von Schicht zu Schicht Unterschiede aufweisen, die durch kleine Abweichungen der Einzelschichten von der $\lambda/4$-Bedingung zu erklären sind. Diese wirken sich im wesentlichen nur auf die Nebenmaxima aus. Die Abweichung der Mitte des Reflexionshauptmaximums von der Aufdampfwellenlänge λ_0 ist durch die unterschiedliche Stellung von FPI-Platten und Testglas zur Bedampfungsquelle bedingt.

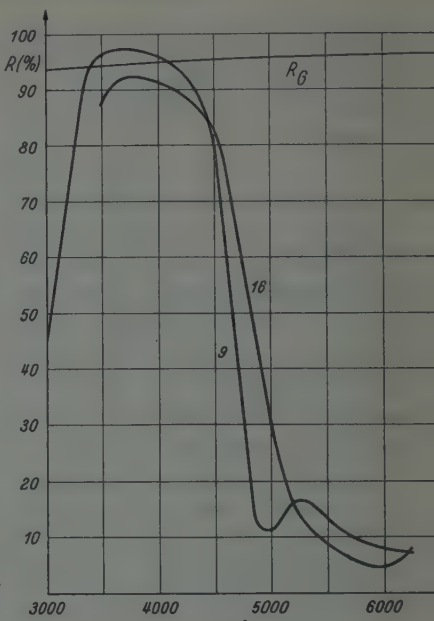
Da der Brechungsindex von ZnS zum Blauen hin ansteigt, erreicht man im Blauen bereits mit einer 7fach-Schicht die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens, jedoch ist die nutzbare spektrale Breite der 7fach-Schichten erheblich geringer als die der 9fach-Schichten. Wie der Vergleich von 5-, 7- und 9fach-Schichten in Fig. 8b zeigt, wird das Reflexionshauptmaximum mit wachsender Schichtzahl im oberen Teil breiter und flacher. Diese Verbreiterung des Reflexionshauptmaximums zeigen auch die theoretischen $R(\lambda)$-Kurven (Fig. 1). In Fig. 8c ist zum Vergleich die theoretische $R(\lambda)$-Kurve (nach Fig. 1) eingezeichnet, die mit der gemessenen gut übereinstimmt.

Wegen der Absorption des ZnS ist die Anwendung der ZnS-Kryolith-Schichten auf den Spektralbereich $\lambda > 4000$ Å beschränkt.

b) $PbCl_2$-MgF_2 Schichtsysteme. Wie aus den Fig. 9a—c und Tabelle 3 zu ersehen ist, erreicht man mit $PbCl_2$-MgF_2 9fach-Schichten im Spektralbereich von 3000 bis 4000 Å die Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens mit einem Belichtungsfaktor $f < 5$ (s. Fig. 5), wobei die nutzbare spektrale Breite s der einzelnen Verspiegelung $\sim$600 Å beträgt. Wegen des Anstiegs des Brechungsindexes von $PbCl_2$ zu kleineren Wellenlängen wird im Bereich von etwa 3000 bis 3400 Å die

* Wie man aus Fig. 6 und 7 sieht, schwanken die Meßwerte für die Absorption eines Spiegelpaares (ohne einen systematischen Gang zu zeigen) maximal um $\Delta A = \pm 0{,}2\%$.





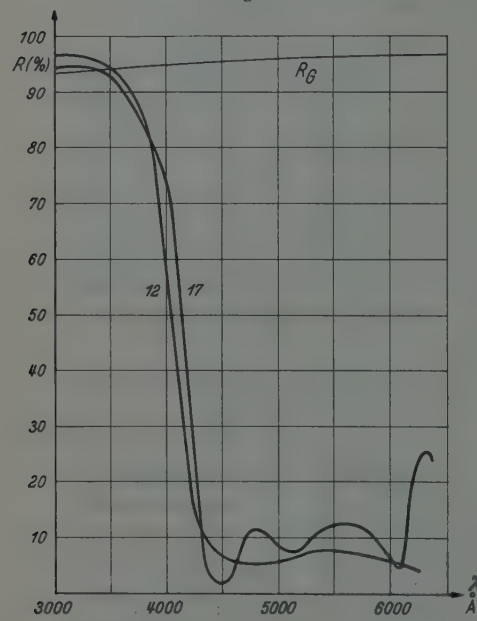


Fig 9a—c. $R(\lambda)$ für alternierende $\lambda_0/4$-Schichten aus $PbCl_2$ und MgF_2 mit $\lambda_0/2$-Schutzschicht aus MgF_2. R_G: Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens (s. Fig. 3). — a Verspiegelungen Nr. 8 ($\lambda_0 = 3800$ Å) und Nr. 11 ($\lambda_0 = 3200$ Å); 9 Schichten. — b Verspiegelung Nr. 16: 7 Schichten bei $\lambda_0 = 3650$ Å; Verspiegelung Nr. 9: 9 Schichten bei $\lambda_0 = 3600$ Å. — c Verspiegelungen bei $\lambda_0 = 3000$ Å; Nr. 12: 9 Schichten; Nr. 17: 7 Schichten, mit Justierschichten für $\lambda' = 6000$ Å (s. Abschnitt 6b).

Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens bereits mit 7fach-Schichten erreicht (Fig. 9b), jedoch unter gleichzeitiger Verkleinerung der nutzbaren spektralen Breite s.

Aus den Fig. 9a—c ist noch eine Wirkung der $\lambda_0/2$-Schutzschicht abzulesen: die langwelligen Nebenmaxima sind wesentlich niedriger als bei 9fach-Schichten ohne Schutzschicht, was dadurch zu erklären ist, daß die $\lambda_0/2$-Schicht für die doppelte Aufdampfwellenlänge zur reflexvermindernden $\lambda/4$-Schicht wird, in dem Bereich dazwischen also mit wachsender Wellenlänge zunehmend reflexvermindernd wirkt. Dasselbe ist für die kurzwelligen Nebenmaxima zu erwarten, da für ein $\lambda < \lambda_0$ die $\lambda_0/2$-Schicht zur $3/4$-λ-Schicht wird.

Liegt die Aufdampfwellenlänge nahe bei 3000 Å, so reicht das Reflexionshauptmaximum nicht mehr bis ins Sichtbare, und das Schichtsystem ist fast farblos-durchsichtig, so daß die Justierung eines FPI mit solcher Verspiegelung schwierig wird. Bei einer 9fach-Schicht mit der Aufdampfwellenlänge $\lambda_0 = 3000$ Å gelang zwar die visuelle Justierung des FPI mit Hilfe des ersten Reflexionsnebenmaximums ($R \approx 15\%$), doch zeigten photographische Hyperfeinstruktur-Aufnahmen mit dem so justierten FPI bei 3300 Å keine Interferenzen, das FPI war für 3300 Å offensichtlich nicht richtig justiert. Dieser Effekt ist als Einfluß kleiner Inhomogenitäten der Einzelschichten (z. B. leichte Keilförmigkeit einer Einzelschicht) zu verstehen. Solche Inhomogenitäten beeinflussen im Hauptmaximum die Phasenlage der insgesamt reflektierten Amplitude nur sehr wenig, können aber in den Nebenmaxima erhebliche Phasendrehungen der resultierenden Reflexionsamplitude zur Folge haben. Eine einzige leicht keilförmige Schicht in einem Vielfachschichtsystem ruft im Bereich der Nebenmaxima eine sich über die Fläche der FPI-Platte ändernde Phasendrehung hervor, ohne sich im Reflexionshauptmaximum bemerkbar zu machen, wodurch eine Justierung des FPI mit Hilfe des Reflexionsvermögens im Bereich der Nebenmaxima unmöglich gemacht wird. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, indem man auf die 9fach-Schicht als „Justierschicht" noch je eine niedrig- und hochbrechende Schicht aufdampft, die bei einer Wellenlänge λ' im Bereich der Nebenmaxima die $\lambda'/4$-Bedingung erfüllen. Diese Schichten erzeugen bei λ' eine gegenüber der aus der 9fach-$\lambda_0/4$-Schicht resultierenden Amplitude große Reflexionsamplitude, so daß die Phasenlage der kleinen Reflexionsamplitude der 9fach-Schicht kaum noch die Phasenlage der insgesamt resultierenden Amplitude beeinflußt und somit eine Justierung bei der Wellenlänge λ' möglich ist. Die beiden Justierschichten dampft man zweckmäßigerweise als $\lambda'/4$-Schichten bei der doppelten Aufdampfwellenlänge auf ($\lambda' = 2\lambda_0$), da diese dann $\lambda_0/2$-Schichten für die Aufdampfwellenlänge λ_0 darstellen, also das Reflexionshauptmaximum nicht beeinflussen. In dieser Weise wurde z. B. eine $PbCl_2$-MgF_2 7fach-Schicht für $\lambda_0 = 3000$ Å mit zwei Justierschichten für $\lambda' = 6000$ Å (je einer $\lambda'/4$-Schicht MgF_2 und $PbCl_2$) als FPI-Verspiegelung aufgedampft und zum Schutz der obersten

Tabelle 4. *Aufbau der Schichtsysteme von Verspiegelung 19 bis 21.*

Spalte 1: Nr. der Verspiegelung; Spalte 2: Numerierung der Schichten, beginnend mit der Schicht auf der Platte; Spalte 3: Substanz, aus der die betreffende Schicht hergestellt wurde; Spalte 4: Wellenlänge λ in Å, bei der die betreffende Schicht als $\lambda/4$-Schicht aufgedampft wurde; Spalte 5: Dicke der Schicht im Phasenmaß, bezogen auf $\lambda_0 = 4400$ Å ($\varphi = 90°$).

1	2	3	4	5
19	1	$PbCl_2$	3600	110
	2	MgF_2	3780	105
	3	ZnS	3960	100
	4	Kryolith	4170	95
	5	ZnS	4400	90
	6	Kryolith	4660	85
	7	ZnS	4950	80
	8	Kryolith	5280	75
	9	ZnS	5660	70
20	1	$PbCl_2$	3600	110
	2	MgF_2	3740	106
	3	ZnS	3880	102
	4	Kryolith	4040	98
	5	ZnS	4210	94
	6	Kryolith	4400	90
	7	ZnS	4610	86
	8	Kryolith	4830	82
	9	ZnS	5070	78
	10	Kryolith	5350	74
	11	ZnS	5660	70

1	2	3	4	5
21	1	$PbCl_2$	3600	110,0
	2	MgF_2	3720	106,7
	3	$PbCl_2$	3830	103,3
	4	MgF_2	3960	100,0
	5	ZnS	4100	96,7
	6	Kryolith	4240	93,3
	7	ZnS	4400	90,0
	8	Kryolith	4570	86,7
	9	ZnS	4750	83,3
	10	Kryolith	4950	80,0
	11	ZnS	5160	76,7
	12	Kryolith	5400	73,3
	13	ZnS	5660	70,0
22	1	$PbCl_2$	3300	120
	2	MgF_2	3440	115
	3	$PbCl_2$	3600	110
	4	MgF_2	3770	105
	5	ZnS	3960	100
	6	Kryolith	4170	95
	7	ZnS	4400	90
	8	Kryolith	4660	85
	9	ZnS	4950	80
	10	Kryolith	5280	75
	11	ZnS	5660	70
	12	Kryolith	6090	65
	13	ZnS	6600	60

$PbCl_2$-Schicht noch mit einer $\lambda_0/2$-Schicht MgF_2 versehen (Verspiegelung Nr. 17 in Tabelle 3, $R(\lambda)$ s. Fig. 9c). Das bei $\sim$6000 Å justierte FPI ergab bei 3300 Å die dem hohen Reflexionsvermögen entsprechenden scharfen Interferenzen.

c) Versuche zur Erhöhung der nutzbaren spektralen Breite s der dielektrischen FPI-Verspiegelungen. Um das Reflexionshauptmaximum der dielektrischen FPI-Verspiegelungen zu verbreitern und damit die nutzbare spektrale Breite s zu erhöhen, wurden 9-, 11- und 13fach-Schichtsysteme aufgedampft, deren Einzelschichten in verschiedener Weise von der $\lambda/4$-Bedingung abwichen. Hierbei erwies sich folgendes Verfahren als besonders erfolgreich: die Einzelschichten erfüllen die $\lambda/4$-Bedingung für Wellenlängen, die in gleichen Phasenschritten $\Delta\varphi$ ($\varphi = 2\pi n d/\lambda$) um die Wellenlänge λ_0 ($\varphi = \pi/2$) angeordnet sind. In Fig. 10 sind die $R(\lambda)$-Kurven für vier solche Schichtsysteme dargestellt, deren Aufbau in Tabelle 4 angegeben ist. Mit wachsender Schichtzahl und geeigneter

Wahl der Phasenschritte $\Delta\varphi$ läßt sich ein flaches und breites Maximum schaffen. Das Reflexionsvermögen der Verspiegelung Nr. 22 kommt in einem Bereich von $\sim$2000 Å der Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens sehr nahe (Belichtungsfaktor $f < 2$). Diese Versuche sollen fortgesetzt werden, sobald durch Einbau einer anderen Lichtquelle in die Apparatur auch eine Schichtdickenkontrolle unter 3000 Å möglich ist.

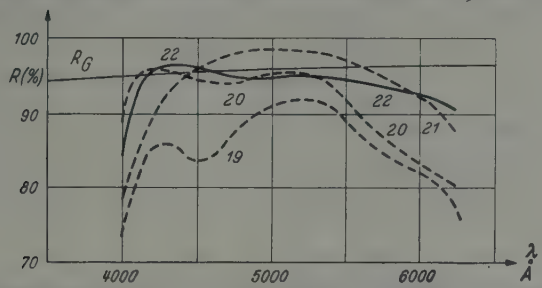


Fig. 10. $R(\lambda)$ für Schichtsysteme (Verspiegelungen Nr. 19—22) bei $\lambda_0 = 4400$ Å, deren Schichtdicken von der $\lambda_0/4$-Bedingung abweichen. Schichtdaten in Tabelle 4 (Näheres s. Abschnitt 6c). R_G: Grenze des sinnvollen Reflexionsvermögens (s. Fig. 3).

7. Vergleich der Güte von dielektrischen Verspiegelungen und Metallverspiegelungen.

Alterungserscheinungen (Zunahme der Absorption mit der Zeit) wie bei Ag-Spiegeln wurden an den dielektrischen Verspiegelungen nicht beobachtet. In Fig. 8d wurde das vier Wochen nach der Aufdampfung gemessene Reflexionsvermögen einer 9fach-Schicht aus ZnS und Kryolith eingezeichnet, das nur im Bereich der Nebenmaxima geringe Abweichungen von den direkt nach der Aufdampfung gemessenen $R(\lambda)$-Werten zeigt. Die Verspiegelung wurde in der Zwischenzeit ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen im Labor aufbewahrt und zu optischen Hyperfeinstruktur-Untersuchungen benutzt.

Die Herstellung von dielektrischen FPI-Verspiegelungen ist aus folgenden Gründen einfacher als die von Metallverspiegelungen: die bei der Aufdampfung von Metallverspiegelungen vorhandene Schwierigkeit der Abpassung der richtigen Schichtdicke (Metallschichten müssen zur Erzielung geringer Absorption möglichst schnell aufgedampft werden) wird vermieden, die Zunahme der Absorption der Spiegel infolge schlechten Vakuums während des Aufdampfens, schlecht ausgeheizter Schiffchen usw. ist bei den dielektrischen Verspiegelungen wesentlich geringer als bei Metallverspiegelungen; dielektrische Spiegel bestimmter Eigenschaften (a- und f-Wert) lassen sich gut reproduzierbar herstellen.

Zum Vergleich der Güte der dielektrischen FPI-Verspiegelungen und der FPI-Metallverspiegelungen sollen die mit den beiden Verspiegelungsarten erreichbaren a- und f-Werte einander gegenübergestellt werden. Hierzu wurde in Fig. 11 die Apparatebreite a, die der Grenze des

sinnvollen Reflexionsvermögens (s. Abschnitt 3 c) entspricht, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ aufgetragen (ausgezogene Kurve). Diese Apparatebreite erreicht man ohne Schwierigkeiten mit den dielektrischen FPI-Verspiegelungen im Bereich von 3000 bis 4000 Å mit einem Belichtungsfaktor $f < 5$ und über 4000 Å mit $f < 3$. Zum Vergleich wurden die besten bisher in der Literatur veröffentlichten Metallverspiegelungen von KUHN und Mitarbeitern (Ag: [*10*], Al: [*2*]) herangezogen und in Fig. 11 die Apparatebreiten a aufgetragen, die mit frischen und 22 Tage alten Ag-Spiegeln mit einem Belichtungsfaktor $f = 3$ erzielt

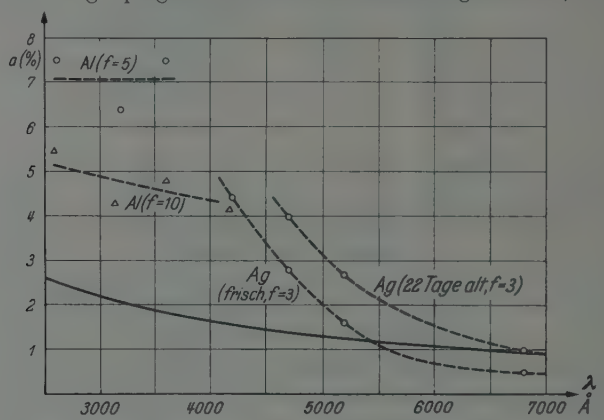


Fig. 11. Vergleich zwischen dielektrischen Spiegeln und Metallspiegeln. Erläuterung im Text.

werden können. Für Al-Verspiegelungen wurden die mit den Belichtungsfaktoren $f = 5$ und $f = 10$ erreichbaren Apparatebreiten eingezeichnet. Wie aus Fig. 11 zu entnehmen ist, sind frische Ag-Verspiegelungen für $\lambda > 5500$ Å und alte Ag-Verspiegelungen für $\lambda > 6800$ Å den dielektrischen Verspiegelungen gleichwertig, während im Bereich zwischen 3000 und 5500 Å bzw. 6800 Å die dielektrischen Verspiegelungen den Metallverspiegelungen eindeutig überlegen sind. Besonders groß sind die Vorzüge der dielektrischen Verspiegelungen im ultravioletten Spektralbereich. Hier läßt sich bei gleichem Belichtungsfaktor die Apparatebreite auf mindestens den dritten Teil herabsetzen. Durch die Verwendung von dielektrischen Schichten an Stelle von Al-Spiegeln können jetzt im nahen Ultravioletten auch Hyperfeinstrukturen untersucht werden, die bisher nicht aufzulösen waren oder deren Intensität zur Beobachtung nicht ausreichte.

Untersuchungen mit anderen Substanzen, die die Anwendung dielektrischer Spiegel auch unter 3000 Å gestatten, und weitere Versuche zur Verbreiterung des Hauptmaximums sind im Gange.

Herrn Professor Dr. H. KOPFERMANN danken wir für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Literatur.

[*1*] BENSON, N. C., G. HASS u. N. W. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 687 (1950). — [*2*] BURRIDGE, J. C., H. KUHN u. ANNE PERY: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B **66**, 963 (1953). — [*3*] CHABBAL, R.: J. Rech. C. N. R. S. **24**, 138 (1953). — [*4*] DUFOUR, CH.: Thèses, Paris 1950. — [*5*] GIACOMO, M. P.: C. R. Acad. Sci. Paris **235**, 1627 (1952). — [*6*] HALL jr., J. F., u. W. F. C. FERGUSON: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 74 (1955). — [*7*] HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **48**, 384 (1928). — [*8*] JARRETT, A. H.: Nature, Lond. **169**, 790 (1952); **170**, 455 (1952). — [*9*] JARRETT, A. H.: Z. Astrophys. **34**, 91 (1954). — [*10*] KUHN, H., u. B. A. WILSON: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. B **63**, 745 (1950). — [*11*] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/4. Berlin 1955. — [*12*] LÜHRS, G.: Diplomarbeit, Göttingen 1953. — [*13*] MACNEILLE, S. M., u. E. O. DIXON: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 805 (1954). — [*14*] POHL, R. W.: Optik und Atomphysik, S. 183. Berlin 1954. — [*15*] RING, J., u. W. L. WILCOCK: Nature, Lond. **171**, 648 (1953). — [*16*] RING, J., u. W. L. WILCOCK: Nature, Lond. **173**, 994 (1954). — [*17*] STONE, J. M.: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 927 (1953).

Dr. A. STEUDEL, Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 42—57 (1955).

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

Anharmonische Gitterschwingungen und die lineare Kette.

Von

D. J. Hooton.

(Eingegangen am 20. Juni 1955.)

Eine neue Methode zur Beschreibung anharmonischer Gitterschwingungen, die auf Max Born zurückgeht, wird hier von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachtet und weiterentwickelt. Es werden effektive harmonische Schwingungen definiert, durch welche sich die freie Energie darstellen läßt; es werden die Fälle schwacher und starker Anharmonizität betrachtet. Die Formeln werden für das Beispiel einer linearen Kette explizit gelöst und an Hand von Werten des festen Heliums numerisch illustriert.

1. Einführung.

Vor wenigen Jahren wurde von M. Born ein neuer Vorstoß auf dem Gebiet der Anharmonizität in der Theorie der idealen Kristalle unternommen [*2*], [*3*]. Borns Ziel war, die Möglichkeit einer Submosaikstruktur in einem sonst idealen Gitter zu illustrieren; für die Schwingungsbewegung gab er allgemeine nichtlineare Formeln an, die eine solche Lösung enthalten könnten. Letztere ist bisher nicht gefunden worden. Zur Untersuchung stark anharmonischer Schwingungen in einem streng idealen Gitter ist Borns Methode jedoch gut geeignet und in dieser Richtung vom Verfasser mit besonderer Berücksichtigung des festen Heliums weitergeführt worden [*5*], [*6*], [*7*].

Borns Rechnungen sind mit Hilfe der statistischen Dichtematrix der Quantenmechanik durchgeführt worden, was zu umständlichen Entwicklungen nach Potenzen der Kernverrückungen geführt hat. In der weiteren Entwicklung ist dafür die Zustandssumme benutzt worden; man erhält dadurch einen besseren Einblick in die notwendigen Näherungen und kann beliebig starke Anharmonizitäten behandeln. Dieser zweite Formalismus soll hier kurz beschrieben werden.

Das klarste Beispiel zu dieser Methode und zugleich eines, für das exakte Lösungen durchaus gefunden werden können, ist eine lineare Kette aus einzelnen Atomen. Die Gleichungen, durch die die mittleren Lagen der Atome in diesem Fall zu bestimmen sind, können für die endliche und für die unendliche (zyklische) Kette gelöst werden, und dabei wird exakt gezeigt, daß die beiden Fälle äquivalent sind. Es kommen auch Gleichungen vor, die verallgemeinerte Schwingungs-

frequenzen definieren und die Wirkung der Anharmonizität klar zeigen; sie können für kleine anharmonische Störungen in sehr instruktiver Weise zu den üblichen Lösungen reduziert werden.

2. Verallgemeinerte harmonische Näherung.

In der HAMILTON-Funktion des anharmonischen Kristalls

$$\mathfrak{H} = \tfrac{1}{2} \sum_k P_k^2 / M_k + U(X) \tag{1}$$

hat BORN die potentielle Energie bis zu Gliedern 3. Grades betrachtet. Wir wollen hier die Glieder 4. Grades hinzunehmen und behaupten, daß die Berücksichtigung der Glieder 3. und 4. Grades *zusammen* die vernünftige Erweiterung der gewöhnlichen Theorie, in der nur die Glieder 1. und 2. Grades vorkommen, darstellt. Es werden nämlich nur ungerade Glieder wesentlich zur Definition der Gitterstruktur benutzt und nur gerade zur Bestimmung der Schwingungsenergie. Eine wesentliche Anharmonizität, die die Energie etwa ebenso stark beeinflußt wie die Struktur, sollte also einen geraden und einen ungeraden Beitrag umfassen. Die Glieder der nächst höheren Näherung, also die 5. und 6. Grades, sollen hier vernachlässigt werden.

Die Glieder 3. und 4. Grades brauchen nicht einmal als klein gegen die 1. und 2. Grades behandelt zu werden. Bei der Anwendung auf festes Helium spielen die Glieder 4. Grades sogar die Hauptrolle; die Glieder 2. Grades können verschwinden. Das ist nicht im Widerspruch zu unserer Vernachlässigung der Glieder der nächst höheren Näherung. Und wenn die Glieder 3. und 4. Grades wirklich relativ klein sind, können die neuen Ergebnisse mit Hilfe der Störungsrechnung entwickelt werden.

Die Verrückungen $X_k - X_k^0$ der Atome sind Linearkombinationen verallgemeinerter Normalkoordinaten q_j mit den Vektoramplituden $\{e_{kj}\}$ $(k, j = 1, \ldots, n)$. Die q stellen nur dann voneinander unabhängige harmonische Gitterschwingungen dar, wenn die e_{kj} so gewählt werden, daß sie die quadratischen Glieder des Potentials $U(X)$ auf Diagonalform bringen und auch dann nur, wenn keine Glieder von 3. oder höherer Ordnung auftreten. Im allgemeinen kann man für die HAMILTON-Funktion (1)

$$\mathfrak{H} = \tfrac{1}{2} \sum_j p_j^2 + V(q) \tag{2}$$

schreiben, wobei

$$\left.\begin{aligned} V(q) &= U_0 + \sum_r V_r(q), \\ V_r(q) &= \frac{1}{r!} \sum_{(j)} V_{jj'\ldots} q_j q_{j'} \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

ist und sich die letzte Summe über alle Sätze von r Indizes j erstreckt. In (3) sollen Glieder bis $r=4$ berücksichtigt werden. Die Koeffizienten $V_{jj'\ldots}$ sind durch die Ableitungen $U_{kk'\ldots}$ von $U(X)$ im Konfigurationsraum nach den Gleichungen

$$V_{jj'\ldots} = \sum_{(k)} \frac{e_{kj} e_{k'j'} \cdots}{\sqrt{M_k M_{k'} \cdots}} U_{kk'\ldots}, \tag{4}$$

$$U_{kk'\ldots} = \partial^r U / \partial X_k^0 \, \partial X_{k'}^0 \ldots \tag{5}$$

definiert; U_0 steht an Stelle von $U(X^0)$ entsprechend der Konfiguration der Kerne X_k^0, für die die Schwingungen berechnet werden. Die Vektoren $\{e_{kj}\}$ werden von BORN beschrieben, und man kann sie so wählen, daß sie eine reelle orthogonale Matrix bilden. Werden sie außerdem so gewählt, daß $V_{jj'} = \delta_{jj'} \Omega_j$ ist, so kann man sich (2) für kleine Anharmonizität als ein System harmonischer, miteinander in Wechselwirkung stehender Schwingungen mit den Frequenzen $\sqrt{\Omega_j}$ vorstellen. Sobald die Matrix $U_{kk'}$ negative Eigenwerte hat, verliert dieses Bild seine Bedeutung; die Schwingungen haben dann wesentlich anharmonischen Charakter. Für jede Wahl von e_{kj} besteht die Bewegung doch aus einer Überlagerung miteinander in Wechselwirkung stehender anharmonischer Schwingungen, und wenn die harmonische Energie nicht auf Diagonalform gebracht wird, bleibt diese Beschreibungsweise ganz willkürlich.

Um das System auch bei negativen Ω_j und unabhängig von der Wahl der e_{kj} durch *harmonische* Schwingungen beschreiben zu können, führen wir eine zusätzliche HAMILTON-Funktion in den p und q ein:

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_j p_j^2 + U_0 + \tfrac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2 \,. \tag{6}$$

(6) stellt einen beliebigen Satz unabhängiger harmonischer Oszillatoren mit den Frequenzen ω_j dar. Es wird jetzt (2) als

$$\mathfrak{H} = H + \widetilde{V} \tag{7}$$

betrachtet, wobei

$$\widetilde{V} = V_1(q) + \left\{ V_2(q) - \tfrac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2 \right\} + V_3(q) + V_4(q) \tag{8}$$

eine kleine Störung sein soll derart, daß die tatsächliche Bewegung näherungsweise als die von harmonischen Oszillatoren, die die Frequenzen ω_j haben und in bezug auf $\widetilde{V}$ miteinander in Wechselwirkung stehen, beschrieben werden kann. Die Vektoren $\{e_{kj}\}$ drücken nun die $X_k - X_k^0$ als Linearkombinationen dieser neuen harmonischen Schwingungen aus; man darf jedoch nicht vergessen, daß die e_{kj} und ω_j im Gegensatz zu der oben erwähnten Hauptachsentransformation von $U_{kk'}$ bisher ganz unabhängig voneinander sind.

Um die Störungsrechnung (7), (8) wirklich durchzuführen, müssen die Unbekannten ω_j, X_k^0 und e_{kj} passend gewählt werden, und zwar so, daß (6) eine gute Näherung für (2) ist. Die Energie (8) als Ganzes wird als kleine Störenergie betrachtet, wobei die Frage, ob V_3, V_4 relativ klein oder groß sind, offengelassen ist.

In der genannten Arbeit [5] sind die Unbekannten mit Hilfe der Zustandssumme

$$\mathfrak{Z} = \sum_n e^{-\mathfrak{E}_n/kT}, \tag{9}$$

die dem $\mathfrak{H}$ entspricht, gewählt worden ($\mathfrak{E}_n$ ist dabei ein Eigenwert des vollständigen $\mathfrak{H}$). Für die freie Energie folgt dann

$$\mathfrak{F} = -kT \ln \mathfrak{Z} \tag{10}$$

und sie hat, wie in [5] gezeigt worden ist, die Form

$$\mathfrak{F} = F + \Delta F; \tag{11}$$

F ist die freie Energie der Oszillatoren (6) mit den neuen Frequenzen ω_j, und ΔF hängt wesentlich von den Verrückungen der Energieniveaus von H, die von der Störung $\tilde{V}$ herrühren, ab. Das Glied ΔF ist trotz der Tatsache, daß alle Glieder von $\tilde{V}$ die gleiche Größe haben können, klein ($\sim 25\,\%$) verglichen mit F. Ein erster Einfluß einer starken Anharmonizität zeigt sich durch die neuen Frequenzen in F selbst, und die Störungsrechnung führt einfach zu einer Reihe numerisch abnehmender Glieder; es gibt keine Entwicklung nach Potenzen irgendeines zu q proportionalen Parameters.

Um dieses Ergebnis zu erhalten, waren die Unbekannten ω_j, X_k^0, e_{kj} so gewählt, daß sie derselben Zahl simultaner Minimalbedingungen für die freie Energie (10) genügen:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \omega_j} = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial X_k^0} = 0, \quad \sum_k \left\{ \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial e_{kj}} e_{kj'} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial e_{kj'}} e_{kj} \right\} = 0. \tag{12}$$

Diese Gleichungen ersetzen die von Born eingeführten; er hatte vorgeschlagen, daß die Mittelwerte und die mittleren quadratischen Abweichungen der Normalkoordinaten q, berechnet zuerst aus der Hamilton-Funktion (6) und zweitens nach (2) identisch sein sollten.

Es ist bemerkenswert, daß die beiden Methoden dieselben Ergebnisse liefern. Borns Mittelwertsbedingungen wurden durch eine Entwicklung der Dichtematrix nach Potenzen von q ausgedrückt. Vom Verfasser ist gezeigt worden, daß die komplexen Ausdrücke, die dann auftreten — mit Berücksichtigung der Glieder bis zum 4. Grade —, zu folgenden

Gleichungen vereinfacht werden können:

$$V_j + \tfrac{1}{2} \sum_{j'} V_{jj'j'} \overline{q_{j'}^2} = 0, \tag{13}$$

$$(V_{jj'} - \omega_j^2 \delta_{jj'}) + \tfrac{1}{2} \sum_{j''} V_{jj'j''j''} \overline{q_{j''}^2} = 0. \tag{14}$$

Der Querstrich bedeutet hier den thermischen Mittelwert von q bezüglich der Oszillatoren H. Das 2. Glied in (13) ist das Negative von Borns f_j und drückt die Wirkung der „thermischen Kräfte" oder besser der „Schwingungskräfte" (denn die Nullpunktsenergie könnte von Bedeutung sein) aus. Das 2. Glied in (14) stellt eine direkte Korrektur 1. Ordnung zu den Frequenzen ω_j und den Vektoren e_{kj} der verallgemeinerten Normalschwingungen dar.

Genau dieselben Gleichungen erhält man aus (12), aber jetzt treten alle Glieder unabhängig von ihrer relativen Größenordnung zusammen auf. Wenn Korrekturen „2. Ordnung" an den dynamischen Gleichungen vorhanden wären — d. h. Glieder 5. oder 6. Grades in $V(q)$ —, so würden die Gln. (13), (14) automatisch erweitert werden. Diese Eigenschaft ergibt sich daraus, daß die vollständigen Ausdrücke auf der linken Seite von (13), (14) in jedem Glied der Gl. (7) entsprechenden Störungsentwicklung in irgendeiner Potenz auftreten und zum Verschwinden gebracht werden, wobei immer kleinere Reste übrigbleiben.

Ausgedrückt durch die Ableitungen $U_{kk'\ldots}$ wie in (5) lauten die Gln. (13), (14)

$$U_k + \sum_{k'k''} U_{kk'k''} A_{k'k''} = 0, \tag{15}$$

$$\sum_{kk'} \frac{e_{kj} e_{k'j'}}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \left\{ U_{kk'} + \sum_{k''k'''} U_{kk'k''k'''} A_{k''k'''} \right\} = \omega_j^2 \delta_{jj'}, \tag{16}$$

mit

$$A_{kk'} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e_{kj} e_{k'j}}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \overline{q_j^2}, \tag{17}$$

und

$$\overline{q_j^2} = \frac{E_j}{\omega_j^2} = \frac{\frac{1}{2}\hbar\omega_j \operatorname{cth}(\frac{1}{2}\hbar\omega_j/kT)}{\omega_j^2}. \tag{18}$$

Unter den Bedingungen (13), (14) oder (15), (16) hat die freie Energie die in (11) genannte Form mit

$$\Delta F = -\tfrac{1}{8} \sum_{jj'} V_{jjj'j'} \overline{q_j^2}\, \overline{q_{j'}^2}; \tag{19}$$

F ist natürlich

$$F = U_0 + kT \sum_j \ln(2 \operatorname{sh} \tfrac{1}{2} \hbar \omega_j / kT). \tag{20}$$

3. Die lineare Kette.

Als einfachstes mögliches Beispiel für die vorstehende Methode betrachten wir eine lineare Kette identischer Atome der Maße m, die mit dem Potential $\Phi(r)$ in Wechselwirkung stehen und linearen Verrückungen unterworfen sind. Die Kette kann endlich sein, mit n Atomen, oder unendlich; im zweiten Fall wird sie gemäß den zyklischen Randbedingungen normiert. Die X_k sind die auf der Kette von einem beliebigen Bezugspunkt aus gemessenen Abstände.

Die potentielle Energie $U(X)$ ist nun

$$U(X) = \tfrac{1}{2} \sum_{kk'}{}' \Phi(r_{kk'}), \tag{21}$$

wobei $r_{kk'}$ die absolute Entfernung zwischen den Atomen k und k' ist; der Strich am Summationszeichen bedeutet, daß das Glied mit $k = k'$ ausgelassen werden soll. Es ist eine einfache, aber umständliche Rechnung, die nicht verschwindenden, in (5) definierten Ableitungen $U_{kk'\ldots}$ durch die Ableitungen $\Phi^{\mathrm{I}}, \Phi^{\mathrm{II}}, \ldots$ von $\Phi(r)$ nach r auszudrücken. Setzt man kurz $\Phi^i_{kk'}$ für $\Phi^i(r^0_{kk'})$, so findet man, daß die Gln. (15), (16) die Form

$$\sum_{k'}{}' \frac{k-k'}{|k-k'|} (\Phi^{\mathrm{I}}_{kk'} + B_{kk'} \Phi^{\mathrm{III}}_{kk'}) = 0, \tag{22}$$

$$\sum_{kk'}{}' \frac{e_{kj} e_{kj'} - e_{kj} e_{k'j'}}{m} (\Phi^{\mathrm{II}}_{kk'} + B_{kk'} \Phi^{\mathrm{IV}}_{kk'}) = \omega_j^2 \delta_{jj'}, \tag{23}$$

annehmen, wobei

$$B_{kk'} = A_{kk} - 2A_{kk'} + A_{k'k'} \tag{24}$$

ist.

Da $\Phi^i_{kk'} = \Phi^i_{k'k}$ ist und $B_{kk'} = B_{k'k}$, ist es klar, daß die Summe der Gl. (22) über k identisch verschwindet; wie zu erwarten war, lassen sich mit ihnen nur die Differenzen $X^0_k - X^0_{k'}$ bestimmen.

Die Lösung von (22), (23) für die X^0_k, e_{kj} und ω_j hängt von den Funktionen A und B ab. Um weiterzukommen, müssen wir nach der *Verteilung* der Frequenzen ω_j und nach der *Form* der Schwingungsamplituden e_{kj} fragen. *Ohne Anharmonizität* wären (16) oder (23) die üblichen Ausdrücke, mit denen man den quadratischen Teil U_2 des Potentials $U(X)$ auf Diagonalform bringt:

$$\sum_{kk'} \frac{e_{kj} e_{k'j'}}{\sqrt{M_k M_{k'}}} U_{kk'} = \omega_j^2 \delta_{jj'}, \tag{25}$$

oder im vorliegenden Fall

$$\sum_{kk'}{}' (e_{kj} e_{kj'} - e_{kj} e_{k'j'}) \Phi^{\mathrm{II}}_{kk'} = m \omega_j^2 \delta_{jj'}. \tag{26}$$

Nun ist bekannt, daß für eine *regelmäßige zyklische Kette* die Eigenwerte $\omega_j^2 = \Omega_j$ von (26) in gleichen Paaren auftreten, die unabhängigen,

entgegengesetzt laufenden Wellen (oder unabhängigen Paaren von stationären Wellen) entsprechen. Es ist in der Tat leicht zu zeigen, daß (26) äquivalent ist mit

$$m\Omega_j = 4\sum_{l} \Phi^{\mathrm{II}}(lr)\sin^2\tfrac{1}{2}l\psi_j = m\Omega_{n-j}, \tag{27}$$

wo $\psi_j = \frac{2\pi}{n}j$ ist, $j = 1, \ldots, n$ (man kann auch $\pm 1, \pm 2, \ldots, \pm\frac{n}{2}$ mit $\Omega_j = \Omega_{-j}$ schreiben). Hier bedeutet l den numerischen Abstand $|k-k'|$ und r die „Gitterkonstante"*. Für die zugehörigen reellen Amplituden e_{kj} ist

$$e_{kj}e_{k'j} + e_{k,n-j}e_{k',n-j} = \frac{2}{n}\cos l\psi_j = \frac{2}{n}\cos l\psi_{n-j}. \tag{28}$$

In diesem (harmonischen!) Fall sind also A und B gegeben durch

$$A_{kk'} = \frac{1}{2mn}\sum_{j=1}^{n}\frac{E_j}{\Omega_j}\cos l\psi_j, \quad l = |k-k'|, \tag{29}$$

und

$$B_{kk'} = \frac{2}{mn}\sum_{j=1}^{n}\frac{E_j}{\Omega_j}\sin^2\frac{1}{2}l\psi_j, \quad l = |k-k'|, \tag{30}$$

wobei E_j eine Funktion von $\Omega_j^{\frac{1}{2}}$ ist.

Im Fall einer *regelmäßigen endlichen Kette*, d.h. wenn an den freien Enden die Atomabstände dieselben sind, sind auch die entsprechenden harmonischen Lösungen bekannt, zumindest für die Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen. Diesen begrenzten Fall führen wir zum Vergleich mit der zyklischen Kette an. Die Frequenzen sind nicht länger paarweise gleich; an Stelle von (27) erhält man

$$m\Omega_j = 4\Phi^{\mathrm{II}}(r)\sin^2\tfrac{1}{2}\varphi_j, \tag{31}$$

mit $\varphi_j = \frac{\pi}{n}j$, $j = 1, \ldots, n$. Die e_{kj} beschreiben nicht mehr Paare entgegengesetzter, unabhängiger Wellen gleicher Frequenz, und (30) wird ersetzt durch

$$B_{k,k+1} = \frac{2}{mn}\sum_{j=1}^{n}\frac{E_j}{\Omega_j}\left(\sin^2\frac{1}{2}\varphi_j\right)(1-\cos 2k\varphi_j). \tag{32}$$

Diese Ergebnisse genügen, um die Lösung von (22) und (23) durch Methoden der Störungsrechnung im Falle kleiner Anharmonizitäten zu demonstrieren. Denn die gleichmäßigen Atomabstände r sind Lösungen der verkürzten Gl. (22)

$$\sum_{k'}{}' \frac{k-k'}{|k-k'|}\Phi^{\mathrm{I}}_{kk'} = 0, \tag{33}$$

* In bezug auf $X_k^0 - X_{k'}^0 = r_{kk'}^0$ sollte diese eigentlich r^0 geschrieben werden. Im folgenden lassen wir aber *diese* ^{0} weg; *alle* Abstände, die vorkommen, beziehen sich auf die „Mittellagen" X_k^0.

und zwar identische Lösungen im zyklischen Fall; dann definieren die Gln. (27) oder (31) die simultanen Lösungen nullter Ordnung für die Frequenzen ω_j. Die Korrekturen höherer Ordnung hängen von den in (30) und (32) gegebenen $B_{kk'}$ ab. Diesem Fall der Störung wird der nächste Abschnitt gewidmet sein.

Kehren wir zu den vollen Gln. (15), (16) oder (22), (23) zurück, so haben wir im Falle starker Anharmonizität weder von der Verteilung der Frequenzen ω_j noch von den relativen Amplituden e_{kj} Kenntnis. Da es sich jetzt um ein Problem mit großer Schwingungsenergie handelt, ist die wichtigste Frage die Bestimmung der Frequenzen; die genaue Form der Kette ist relativ unwichtig. Ebenso ist es mit den e_{kj} der anharmonischen Auslenkungen, denn in 1. Näherung kann man diese Amplituden unabhängig von den ω_j durch Benutzung der *nicht* diagonalen Gln. (16) oder (23) bestimmen. Wir werden sogar annehmen, daß die e_{kj} noch immer die Eigenvektoren des harmonischen Teils der tatsächlichen Schwingungen von $\mathfrak{H}$ Gl. (2) sind, nämlich die Lösungen von (25) oder (26). Die dort auftretenden ω_j^2 sollen aber nicht die Lösungen der zusätzlichen Frequenzen sein; wir schreiben die Ω_j wie bisher. Dann ist

$$\sum_{kk'}{}' (e_{kj} e_{kj'} - e_{kj} e_{k'j'}) \Phi_{kk'}^{\mathrm{II}} = m \Omega_j \delta_{jj'}; \tag{34}$$

die neuen ω_j bleiben noch unbestimmt.

Die Zahl der nicht diagonalen Gleichungen in (34) reicht aus, um die orthogonalen Vektoren $\{e_{kj}\}$, $k, j = 1, \ldots, n$, zu bestimmen; sie ersetzen die *nicht diagonalen* Gleichungen in (23). Die diagonalen Gleichungen in (34) dienen nur dazu, das quadratische Potential $V_{jj'}$ durch die bekannten Größen Ω_j zu definieren. Die restlichen *diagonalen* Gleichungen in (23) enthalten dann als Unbekannte nur die Frequenzen ω_j (und die Schwingungszentren X_k^0):

$$\sum_{kk'}{}' (e_{kj}^2 - e_{kj} e_{k'j}) B_{kk'} \Phi_{kk'}^{\mathrm{IV}} = m (\omega_j^2 - \Omega_j). \tag{35}$$

Noch nicht erwähnt worden ist das andere Gleichungssystem (22): es bestimmt gleichzeitig mit (34) und (35) die X_k^0.

Die ganze Lösung hängt nun von der Verteilung der Frequenzen ab. Wir schlagen vor, den Einfluß einer starken Anharmonizität auf die Energie in einer *regelmäßigen zyklischen Kette* zu betrachten, solange die Kette mit (22) verträglich ist. In diesem Fall besagt (34) [dieselbe Gleichung wie (26)], daß die $\{e_{kj}\}$ ein System von $n/2$ orthogonalen Paaren $\{e_{k,\pm j}\}$ bilden, die in den Argumenten $\psi_{\pm j} = \pm \frac{2\pi}{n} j$, $j = 1, \ldots \frac{2}{n}$, periodisch sind. Daraus folgt aber nicht notwendig, daß die ω_j^2 in eben solchen Paaren auftreten. Nach (34) trifft das für die Ω_j; dagegen genügen die ω_j^2 (35). Wie in Ziff. 2 bereits erwähnt wurde, können wir die

Bewegung als die der Oszillatoren (6) betrachten, deren Auslenkungen $\{e_{kj}\}$ wir nun gerade definiert haben und die die Wechselwirkungen in Form der Störungen (8) unterworfen sind. Es wäre physikalisch sehr merkwürdig, wenn in dieser Beschreibung den entgegengesetzt laufenden Wellen nicht gleiche Frequenzen zugeschrieben werden könnten; deshalb nehmen wir weiterhin an, daß

$$\omega_j^2 = \omega_{-j}^2 \tag{36}$$

ist, $j = 1, \ldots, \frac{n}{2}$. Die Gültigkeit der beiden Annahmen (34), (36) als eine Näherung für die Lösung von (23) soll hier nicht weiter untersucht werden.

Die Funktionen A und B von (27) und (24) haben nun abgesehen von der Ersetzung der Ω_j durch ω_j^2 dieselbe Form wie in (29) und (30). Noch einmal treten nur die absoluten Differenzen $|k - k'|$ auf. Es muß nachgewiesen werden, daß die regelmäßige zyklische Kette tatsächlich eine Lösung von (22) ist: durch die eben genannte Eigenschaft der $B_{kk'}$ ist das aber sofort klar, denn $r_{kk'} = lr$ läßt die Gleichung identisch verschwinden. Die Annahmen (34), (36) reichen also hin, um sicherzustellen, daß eine (zyklische) Gitterstruktur in der anharmonischen Theorie eine mögliche Lösung bleibt; es wäre lehrreich zu wissen, ob diese Bedingungen auch notwendig sind. Die Lösung für die Schwingungsenergie aus (35) wird in Abschnitt 5 betrachtet werden.

4. Geringe Anharmonizität.

Es wird jetzt gezeigt, wie eine Lösung der Gln. (22), (23) aussieht, wenn die Glieder 3. und 4. Grades klein sind. Wir haben bereits gesehen, daß für eine unendliche Kette die regelmäßigen Abstände $r_{kk'} = lr$ (33) identisch erfüllen: in nullter Ordnung ist ein lineares Gitter mit beliebigem $r_{kk'}^0 = lr$ eine mögliche Lösung. Normiert man nach den zyklischen Randbedingungen, so erhält man von den simultanen Gleichungen nullter Ordnung (26) wie in (27) die Frequenzen $\omega_j^{0\,2} = \Omega_j$; die Auslenkungen e_{kj}^0 erfüllen (28).

Im Hinblick auf (30) verschwindet jetzt in (22) (durch Symmetrie) das Korrekturglied 3. Grades, denn es enthält nur die vorangehenden Größen nullter Ordnung $r_{kk'}^0 = lr, \omega_j^{0\,2} = \Omega_j, e_{kj}^0$. Das Gleichungssystem (22) bestimmt dann $r_{kk'}^1 = 0$. Ein beliebiges lineares, zyklisches Gitter bleibt also bei Anharmonizität bis zur Näherung 1. Ordnung eine Lösung.

Die simultanen Korrekturen ω_j^1, e_{kj}^1, die aus (23) entstehen, sind leicht zu finden. Zum Beispiel ist, mit $r_{kk'}^1 = 0$,

$$\omega_j^1 = \frac{1}{2m\,\omega_j^0} \sum_{kk'}{}' \{(e_{kj}^2 - e_{kj}\,e_{k'j})\,B_{kk'}\,\Phi_{kk'}^{\mathrm{IV}}\}^0, \tag{37}$$

das mit Hilfe der Beziehung

$$\sum_k e_{kj} e_{k\pm l, j'} = \delta_{jj'} \cos l \psi_j, \tag{38}$$

einer Verallgemeinerung von (28), noch vereinfacht werden kann. Da $B_{kk'}$ [wegen (30)] und $\Phi^{\mathrm{IV}}_{kk'}$ beide von $l = |k - k'|$ allein abhängen, erhält man aus (37)

$$m(\omega_j^2)^1 = 2m\omega_j^1 \omega_j^0 = 4 \sum_l B_l \Phi^{\mathrm{IV}}(l r) \sin^2 \tfrac{1}{2} l \psi_j, \tag{39}$$

eine direkte Erweiterung von (27). B_l ist hier der Wert von (30) für $|k - k'| = l$.

Die ganze zyklische Lösung enthält die willkürliche Gitterkonstante r, die in Wirklichkeit ein makroskopischer Parameter ist, der thermodynamisch festgelegt werden muß, etwa durch die Gleichungen $\partial \mathfrak{F}/\partial r = 0$ oder $\partial \mathfrak{F}/\partial r = -p$, wo $\mathfrak{F}$ die freie Energie ist und p ein möglicher äußerer Druck oder Zug. Aber ehe wir diese Berechnung durchführen, werden wir die vorangehenden Ergebnisse mit denen für eine *endliche* Kette vergleichen (mit Nachbarwechselwirkung allein). Wenn eine Kette von n Atomen eine Lösung sein soll, enthält die Gleichung nullter Ordnung (33) (ohne äußeren Zug) die Beziehung

$$\Phi^{\mathrm{I}}_{k,k+1} = \Phi^{\mathrm{I}}_{k-1,k} = 0, \tag{40}$$

wobei alle Indizes nur von 1 bis n laufen. Das gibt sofort die regelmäßige Lösung $r_{k,k+1} = r^0$, $\Phi^{\mathrm{I}}(r^0) = 0$, die des statischen Gleichgewichts. (Es ist offensichtlich, wie die Wechselwirkung mit weiteren Atomen dieses Ergebnis kompliziert.) Die simultanen Frequenzen und Vektoren ω_j^0 und e_{kj}^0 sind deshalb die in Abschnitt 3 genannten, die zu (31) und (32) führen.

Nun erhält man aus den Gln. (22)

$$\Phi^{\mathrm{II}}(r^0) r^1_{k,k+1} + B^0_{k,k+1} \Phi^{\mathrm{III}}(r^0) = \Phi^{\mathrm{II}}(r^0) r^1_{k-1,k} + B^0_{k-1,k} \Phi^{\mathrm{III}}(r^0) = 0; \tag{41}$$

die B^0 sind durch (32) bestimmt als Funktionen von r^0. Man kann sie mit Hilfe von Gl. (31) (für Nachbarwechselwirkung) vereinfachen, so daß (41) zu den Gleichungen

$$r^1_{k,k+1} = r^1_{n-k,n-k-1} = -\frac{1}{2n} \frac{\Phi^{\mathrm{III}}(r^0)}{\Phi^{\mathrm{II}}(r^0)^2} \sum_j E_j^0 (1 - \cos 2k\varphi_j) \tag{42}$$

führt. Die Korrekturen 1. Ordnung hängen vom Abstand der freien Enden ab ($k = 1, \ldots, n$); für große n ($\sim 10^8$/cm) kann dieser Effekt aber vernachlässigt werden, weil die sukzessiven Werte von r in (42) zu dem konstanten inneren Abstand im Verhältnis 1,06:1,02:1,007:...:1 stehen.

Für Letzteren kann man bei niedrigen Temperaturen und großen n

$$r^1 \approx -\frac{\hbar\,\Phi^{\mathrm{III}}(r^0)}{\pi\sqrt{m\,\Phi^{\mathrm{II}}(r^0)^3}} \tag{43}$$

schreiben.

Solange die zyklische Lösung r mit (43) verträglich ist, ist es klar, daß die Ersetzung der freien Enden durch zyklische Randbedingungen nur einen trivialen Effekt auf die Form der Kette hat. Dies ist tatsächlich der Fall, wie jetzt gezeigt werden soll.

Zur Rechtfertigung der zyklischen Randbedingungen müssen wir uns natürlich hauptsächlich mit der Frequenzverteilung auseinandersetzen, wobei man normalerweise ein Gitter nullter Ordnung r^0 (statisches Gleichgewicht) annimmt. Es ist bekannt, daß (27) und (31) einander äquivalent sind, denn wenn die Frequenzverteilungen über den Bereich 0 bis $\pi/2$ normiert sind, gibt es zu jedem Intervall π/n zwei Normalschwingungen. Es ist nicht leicht, zum Vergleich mit (39) ω_j^1 im endlichen Fall zu berechnen, aber aus der Form von (39) für direkte Nachbarn kann man erwarten, daß diese Übereinstimmung der Verteilungen erhalten bleibt.

Die freie Energie $\mathfrak{F}$ ist durch (11) gegeben. Mit Hilfe von (19) und (20) kann man sie durch das Potential Φ und seine Ableitungen ausdrücken, wobei man annimmt, daß eine zyklische Gitterlösung erforderlich ist. Die Variablen X_k^0, ω_j, e_{kj} sind abgesehen von der Gitterbedingung (die X_k^0 sind den $r_{kk'} = lr$ äquivalent) noch unbestimmt; man muß die Gln. (22), (23) der neuen Theorie benutzen, und dann ist $\mathfrak{F}$ nach $\omega_j^0 = \Omega_j^{\frac{1}{2}}, \omega_j^1$ usw. für beliebiges r entwickelbar. Nach einigen Vereinfachungen mit Hilfe der Gln. (30), (38), (39) erhält man:

$$\mathfrak{F} = n\sum_l \Phi(lr) + kT\sum_j \ln(2s\,h\,\tfrac{1}{2}\hbar\,\Omega_j^{\frac{1}{2}}/kT) + \tfrac{1}{2}n\sum_l B_l^2\,\Phi^{\mathrm{IV}}(lr)\,, \tag{44}$$

wobei B_l und Ω_j letztlich Funktionen von r sind. Das 2. Glied von (44) ist der normale Ausdruck für die harmonische Schwingungsenergie; das 3. enthält die anharmonischen Korrekturen.

Nun wird bei thermodynamischer Betrachtungsweise mit kleinen Schwingungseffekten die statische Energie $n\sum_l \Phi(lr)$ gewöhnlich als groß im Vergleich zu der harmonischen Energie, dem 2. Glied von (44), angesehen; in diesem Sinne ist das letzte Glied von (44) eine anharmonische Korrektur 2. Ordnung. Wenn dann die Gitterkonstante r durch Näherungen bestimmt ist — indem man $\partial\mathfrak{F}/\partial r$ von (44) gleich Null setzt —, so findet man in nullter Ordnung die Gleichung

$$\sum_l l\,\Phi^{\mathrm{I}}(lr^0) = 0\,, \tag{45}$$

in 1. Ordnung die Gleichung

$$\left\{\sum_l l^2 \Phi^{\mathrm{II}}(l r^0)\right\} r^1 + \sum_l l B_l^0 \Phi^{\mathrm{III}}(l r^0) = 0, \tag{46}$$

unter Benutzung von (30) und (27). Die Korrektur 2. Ordnung r^2 würde von Φ^{V} abhängen, das wir früher übergangen haben: das stimmt genau mit den Bemerkungen in der Einleitung überein, die besagten, daß Glieder 5. Grades in der Potentialfunktion den Schwingungseffekten 2. Ordnung entsprechen.

Die Lösung von (45) ist wieder der Abstand im statischen Gleichgewicht, für die Wechselwirkung zwischen Nachbarn derselbe wie bei der endlichen Kette. Die Lösung von (46) vereinfacht sich für Nachbarwechselwirkung mit Hilfe von (30); für niedrige Temperaturen erhält man genau dasselbe Ergebnis wie in (43). Was also die Schwingungszentren X_k^0 betrifft, sind die zyklische und die endliche Kette für alle praktischen Zwecke äquivalent.

Es ist klar, daß die zyklischen Frequenzen ω_j auch nach (45) und (46) entwickelt werden können; man hat dann in thermodynamischer nullter Ordnung $\omega_j^{0\,2} = \Omega_j$ als Funktion von r^0 mit

$$m(\omega_j^2)^1 = 4 \sum_l \{l \Phi^{\mathrm{III}}(l r^0) r^1 + B_l^0 \Phi^{\mathrm{IV}}(l r^0)\} \sin^2 \tfrac{1}{2} l \psi_j \tag{47}$$

als Korrektur in thermodynamischer 1. Ordnung an Stelle von (39). Die freie Energie selbst nimmt schließlich die Form

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F} = n \sum_l \Phi(l r^0) + k T \sum_l \ln(2 s h \tfrac{1}{2} \hbar \Omega_j^{0\frac{1}{2}}/k T) - \\ - \tfrac{1}{2} n \left\{\sum_l l B_l^0 \Phi^{\mathrm{III}}(l r^0)\right\}^2 / \sum_l l^2 \Phi^{\mathrm{II}}(l r^0) + \tfrac{1}{2} n \sum_l B_l^{0\,2} \Phi^{\mathrm{IV}}(l r^0) \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

(bis zur 2. Ordnung) an, wobei B_l^0 und Ω_j^0 jetzt Funktionen von r^0 sind. Das zusätzliche Glied wäre automatisch als Beitrag 2. Ordnung in (44) aufgetreten, wenn (11) nach den sukzessiven Näherungen von X_k^0, ω_j, e_{kj} [aus den Gln. (22), (23)] *ohne* irgendeine Annahme eines zyklischen Gitters entwickelt worden wäre. Durch letztere wird ein willkürliches r eingeführt und dies Glied 2. Ordnung in $\mathfrak{F}$ zum Verschwinden gebracht.

5. Starke Anharmonizität.

Wir haben Gl. (35) im Falle der zyklischen Kette zu betrachten, wobei e_{kj} und Ω_j Gl. (34) genügen. Wie in (27) erhält man für (35)

$$m(\omega_j^2 - \Omega_j) = 4 \sum_l B_l \Phi^{\mathrm{IV}}(l r) \sin^2 \tfrac{1}{2} l \psi_j \tag{49}$$

[B_l wie in (30)]; da $\Omega_j = \Omega_{-j}$ ist, ist es klar, daß die Annahme $\omega_j^2 = \omega_{-j}^2$ selbstverträglich ist. Unter Benutzung von (27) und (30) schreiben wir

(49) in der Form

$$m\,\omega_j^2 = 4\sum_l \sigma_l^2 \sin^2 \tfrac{1}{2}\, l\,\psi_j, \tag{50}$$

mit

$$\sigma_l^2 = \Phi^{\mathrm{II}}(l\,r) + \frac{2}{mn}\,\Phi^{\mathrm{IV}}(l\,r) \sum_j \frac{E_j}{\omega_j^2} \sin^2 \frac{1}{2}\, l\,\psi_j, \tag{51}$$

wobei E_j/ω_j^2 eine komplizierte Funktion aller σ_l^2 ist.

Die σ_l^2 können nur durch Iteration gefunden werden, und man muß beachten, daß das 2. Glied auf der rechten Seite von (51) keine kleine Korrektur ist. Trotzdem können wir erwarten, daß die direkten Nachbarn den größten Einfluß haben, und $\sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \cdots = 0$ als eine erste Lösung ansetzen; dann ist (50) proportional zu $\sin^2 \frac{1}{2}\,\psi_j$, und (51) vereinfacht sich zu

$$\sigma_1^2 = \Phi^{\mathrm{II}}(r) + \frac{1}{2n\,\sigma_1^2}\,\Phi^{\mathrm{IV}}(r) \sum_j E_j\left(\sqrt{\sigma_1^2}\right). \tag{52}$$

Die Energie $E = \sum_j E_j$ ist einfach die einer Reihe von harmonischen Oszillatoren mit den Frequenzen

$$\omega_j = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{m}}\,\sin \frac{1}{2}\,\psi_j \tag{53}$$

[die Näherung für Nachbaratome aus (50)]. Es muß natürlich gezeigt werden, daß (52) eine reelle positive Lösung σ_1^2 hat; andernfalls ist die lineare Kette in dieser Näherung (und mit aller Wahrscheinlichkeit auch allgemein) keine stabile Lösung von (35). Sogar (52) ist eine transzendente Gleichung in σ_1^2; es ist unmöglich, die verbesserte erste Näherung $\sigma_2^2 = \Phi^{\mathrm{II}}(2r)$, $\sigma_3^2 = \Phi^{\mathrm{II}}(3r), \ldots$, wobei σ_1^2 durch (50) und (51) gegeben ist, analytisch zu behandeln.

Wir werden nach einer Lösung suchen, die nur Nachbarwechselwirkung enthält, und wo bei hinreichend niedrigen Temperaturen E durch die Nullpunktsenergie E_0 ersetzt werden kann. Diese Ergebnisse sind insbesondere auf festes Helium angewendet worden; hierbei überwiegt sicherlich die Nullpunktsenergie. Wenn σ_1^2 positiv ist, können wir σ als seine reelle positive Wurzel *definieren*, und dann ist nach BLACKMAN [*1*] die Nullpunktsenergie E_0, die (53) entspricht, für große n

$$E_0 = \frac{n\,h}{\pi^2\,m^{\frac{1}{2}}}\,\sigma. \tag{54}$$

Als Gleichung für σ wird nun aus (52)

$$\sigma^3 - \sigma\,\Phi^{\mathrm{II}}(r) - \frac{h}{2\pi^2\,m^{\frac{1}{2}}}\,\Phi^{\mathrm{IV}}(r) = 0; \tag{55}$$

es muß nachgewiesen werden, daß (55) mindestens eine positive reelle Wurzel hat, denn sonst kann σ_1^2 in (53) nicht positiv sein, und dann ist

das lineare Gitter instabil. Die Hinzunahme der thermischen Energie sollte diese Bestimmung der Stabilität nicht stören.

Nun hat die Gleichung 3. Grades (55) kanonische Form, und die Art ihrer Wurzeln hängt von der Diskriminante $\delta = \beta^2 - 4\alpha^3$ mit

$$\alpha = \frac{1}{3}\,\Phi^{\mathrm{II}}(r), \qquad \beta = \frac{h}{2\pi^2 m^{\frac{1}{2}}}\,\Phi^{\mathrm{IV}}(r) \tag{56}$$

ab. Natürlich sind die Wurzeln ebenso wie δ Funktionen von r; letztere wird von positiven zu negativen Werten übergehen, wenn r kontinuierlich durch einen kritischen Punkt r_c hindurchgeht. Ist δ positiv, so hat (55) nur eine reelle Wurzel, deren Vorzeichen mit dem von β übereinstimmt. In diesem Fall müssen die konjugierten imaginären Wurzeln weggelassen werden, und die reelle Wurzel gibt gerade die richtige Anzahl von Frequenzen (53), vorausgesetzt, daß sie positiv ist. Von der üblichen Form einer interatomaren Potentialfunktion (z.B. eines LENNARD-JONES-Potentials) her ist es klar, daß es für relativ große Werte von r einen Bereich gibt, in dem $\Phi^{\mathrm{II}}(r)$ negativ ist (r jenseits des Wendepunktes), während $\Phi^{\mathrm{IV}}(r)$ positiv bleibt. Hier sind δ, β beide >0, und es existiert eine reelle positive Wurzel σ. Für noch größere Werte von r bleibt $\Phi^{\mathrm{II}}(r)$ negativ, und $\Phi^{\mathrm{IV}}(r)$ wird auch negativ; es gibt dann keine positive reelle Wurzel. Stabilitätsbedingungen sind damit in Instabilitätsbedingungen übergegangen, und die vorliegende Theorie versagt. Praktisch können so große Werte von r kaum in irgendeinem Kristall erreicht werden (vgl. den ohnehin außergewöhnlichen Fall des Heliums weiter unten); wenn sie aber vorkämen, so wäre es nur durch relativ große Schwingungsenergien möglich, und in der HAMILTON-Funktion (2) sollten entsprechend stärker anharmonische Glieder vorkommen.

Für die kleineren Werte von r, die in der Kristalltheorie von Interesse sind, bleibt $\Phi^{\mathrm{IV}}(r)$ immer positiv. Am Wendepunkt wird $\Phi^{\mathrm{II}}(r)$ positiv, und bei irgendeinem Wert r_c verschwindet schließlich δ. Wenn $\delta \leq 0$ ist, gibt es drei reelle Wurzeln, wobei die beiden neuen Wurzeln für $\delta = 0$ gleich sind. Da im physikalischen Fall β bei r_c nicht verschwindet ($\Phi^{\mathrm{II}}(r)$ und $\Phi^{\mathrm{IV}}(r)$ werden nicht zugleich Null), geht die ursprünglich einzige reelle Wurzel in eine isolierte positive reelle Wurzel über und liefert dabei durch einen kontinuierlichen Übergang eine eindeutige Definition der physikalischen Lösung für $r \leq r_c$. Tatsächlich sind, da Gl. (55) kanonische Form hat, ihre drei reellen Wurzeln bei $\delta = 0$

$$2\alpha^{\frac{1}{2}}, \qquad -\alpha^{\frac{1}{2}}, \qquad -\alpha^{\frac{1}{2}}. \tag{57}$$

Für kleinere r bleiben, da β nicht wieder verschwindet, die beiden gleichen Wurzeln beide negativ und können deshalb weggelassen werden. Im Bereich vom positiven δ ist die einzige reelle Wurzel durch die

Cardanische Formel gegeben:

$$\sigma = \sigma_{(1)}^{\frac{1}{3}} + \sigma_{(2)}^{\frac{1}{3}}, \quad \sigma_{(1),(2)} = \tfrac{1}{2}(\beta \pm \delta^{\frac{1}{2}}). \tag{58}$$

Um ein konkretes Beispiel zu haben, nehmen wir nun an, daß $\Phi(r)$ das interatomare Potential im festen Helium ist [*8*]. Wir wollen voraussetzen, daß die „Gitterkonstante" r der linearen Kette ungefähr den gleichen Wert hat wie der Abstand zwischen Nachbaratomen im Heliumgitter, der für alle praktischen Zwecke zwischen etwa 3,7 Å (auf der Schmelzkurve bei 0° K) und 2,8 Å (am Schmelzpunkt, bei etwa 22° K, s. DUGDALE und SIMON [*4*]) liegt. Die Werte von α, β und δ innerhalb dieses Bereiches von r sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie sind mit einem LENNARD-JONES-Potential (definiert [*8*] nach einem Potential von YNTEMA und SCHNEIDER [*9*]) berechnet.

Tabelle 1. *Die Funktionen* (56) *für Helium.*

r (cm)	α (erg cm^{-2})	β (erg$^{\frac{2}{3}}$ cm^{-3})	δ (erg^{2} cm^{-6})	σ (erg$^{\frac{1}{3}}$ cm^{-2})
$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}12 \cdot 10^{2}$	$1{,}62 \cdot 10^{4}$	$2{,}57 \cdot 10^{8}$	29,2
$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$3{,}07 \cdot 10$	$5{,}00 \cdot 10^{3}$	$2{,}48 \cdot 10^{7}$	18,5
$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	5,57	$1{,}59 \cdot 10^{3}$	$2{,}53 \cdot 10^{6}$	11,9
$3{,}4 \cdot 10^{-8}$	$-1{,}63$	$5{,}03 \cdot 10^{2}$	$2{,}53 \cdot 10^{5}$	7,59
$3{,}6 \cdot 10^{-8}$	$-3{,}15$	$1{,}49 \cdot 10^{2}$	$2{,}20 \cdot 10^{4}$	4,60
$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$-2{,}97$	$3{,}31 \cdot 10$	$1{,}20 \cdot 10^{3}$	2,26

δ und β sind beide im *ganzen* Bereich positiv. Wir haben dann tatsächlich eine einzige positive Lösung σ, und (58) kann benutzt werden; diese Lösung ist in Tabelle 1 ebenfalls angegeben. In diesem Fall liefert also die zyklische lineare Kette eine eindeutig bestimmte anharmonische Lösung von (35).

Für Helium würde β bei ungefähr 3,98 Å verschwinden — einer Entfernung zwischen Nachbaratomen, die nie erreicht werden kann; in dieser linearen Näherung ist der instabile Bereich ausgeschlossen. Weiterhin würde δ bei einem Wert von r_c von ungefähr 2,15 Å verschwinden, und das würde einen Druck $\gg$4000 Atm. im Kristall bedeuten, was weit über die vorliegenden Experimente hinausgeht. Nun ist nach (57) das Verhältnis zwischen der anharmonisch bestimmten Maximalfrequenz $\omega_{\max} = \frac{2}{m^{\frac{1}{2}}}\,\sigma$ und dem üblichen harmonischen Maximum $\Omega_{\max}^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{m^{\frac{1}{2}}}\,\Phi^{\mathrm{II}}$ bei r_c einfach $2/\sqrt{3}$; das gibt ein Maß dafür an, wie weit Helium hier noch anharmonisch ist. Sogar unter den eben erwähnten Drucken sind die neu bestimmten Frequenzen entsprechend der außergewöhnlichen Nullpunktsenergie, durch die sie definiert sind, noch ungefähr 18% größer.

Es sei noch erwähnt, daß das Verhältnis der Frequenzen Ω_j/ω_j^2 als direkte Konsequenz von (27) und (53) in dieser Näherung, bei Nach-

barwechselwirkung, für alle j konstant ist. Dasselbe gilt dann für die Größe $f_j = 1 - \Omega_j/\omega_j^2$, durch die die freie Energie ausgedrückt werden kann [4]; mit Hilfe von (35) erhalten wir für (19)

$$\Delta F = -\tfrac{1}{4}\sum_j f_j E_j = -\tfrac{1}{4} f E. \tag{59}$$

Das konstante Verhältnis f — konstant entlang des ω-Spektrums — ist trotzdem eine stark veränderliche Funktion von r. Einige Werte von $\omega_{\max}$ und f sind in Tabelle 2 angegeben; an anderer Stelle [7] ist von ihnen Gebrauch gemacht worden.

Aus Tabelle 2 können wir noch entnehmen, daß $\frac{1}{4} f$ tatsächlich ein Bruch ist, außer in der Nähe der oberen Grenze von r, wo die vorliegende Theorie versagt; das stimmt überein mit der Feststellung, daß ΔF, wie in Abschnitt 2 besprochen, eine Störung von (20) darstellt.

Tabelle 2. *Maximalfrequenzen in der Heliumkette.*

r (Å)	$\omega_{\max}$ (sec^{-1})	f
2,4	$6{,}20 \cdot 10^{13}$	0,395
2,6	$3{,}69 \cdot 10^{13}$	0,501
2,8	$2{,}29 \cdot 10^{13}$	0,615
3,0	$1{,}45 \cdot 10^{13}$	0,740
3,2	$9{,}35 \cdot 10^{12}$	0,886
3,4	$5{,}95 \cdot 10^{12}$	1,08
3,6	$3{,}61 \cdot 10^{12}$	1,43
3,8	$1{,}77 \cdot 10^{12}$	2,69
4,0	$8{,}25 \cdot 10^{11}$	~ 77

Um diese anharmonische Gitterlösung zu vervollkommnen, sollte der Abstand r der Kettenatome durch die makroskopische Bedingung $\partial\mathfrak{F}/\partial r = 0$ bestimmt werden. Für das vorliegende Beispiel sind die Schwingungsglieder in $\mathfrak{F}$ im Gegensatz zu dem Fall in Abschnitt 4 keineswegs klein im Vergleich mit $n\Phi(r)$; die Lösung nullter Ordnung (45) kann nicht angewendet werden (und für Helium sollten wir immer entsprechend einem äußeren Druck tatsächlich $\partial\mathfrak{F}/\partial r = -p$ schreiben). Die Lösung r gibt keine direkte Information über die statische „Gitterkonstante" oder die Minimumsparameter des Potentials Φ (vgl. [9]); sie liegt näher an dem Wendepunktsabstand dieses Potentials.

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Assistent von Professor Max Born am Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen, fertiggestellt worden, und ich habe der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung und Herrn Professor W. Heisenberg für die Arbeitsmöglichkeit an seinem Institut zu danken.

Literatur.

[1] Blackman, M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **148**, 365 (1935). — [2] Born, M.: Fest. der Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1951**, 1. — [3] Born, M.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1951**. — [4] Dugdale, J. S., and F. E. Simon: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **218**, 291 (1953). — [5] Hooton, D. J.: Phil. Mag. **46**, 422 (1955). — [6] Hooton, D. J.: Phil Mag. **46**, 433 (1955). — [7] Hooton, D. J.: Phil. Mag. **46**, 485 (1955). — [8] Hooton, D. J.: Phil. Mag. **46**, 701 (1955). — [9] Yntema, J. L., and W. G. Schneider: J. Chem. Phys. **18**, 646 (1950).

Dr. D. J. Hooton, Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 58—69 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen.

Supraleitung und elektrischer Widerstand aufgedampfter Wismutschichten.

Von

NIKOLAUS BARTH.

Mit 14 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. Juni 1955.)

Dünne Wismutschichten werden durch Kondensation des Dampfes bei 4° K erzeugt, und der Einfluß von Fremdzusätzen auf Sprungtemperatur und elektrischen Widerstand im Zusammenhang mit Gitterstörungen untersucht. Es gelingt, den ungeordneten Gitterzustand, mit dem die Supraleitung verbunden ist, durch Fremdzusätze bis 200° K zu stabilisieren. Sämtliche Zusätze bewirken eine Erniedrigung der Sprungtemperatur. Es wird gezeigt, daß die Sprungtemperatur durch Zusätze gewisser Übergangsmetalle (Mn, Fe, Cr) bei Wismut ähnlich wie bei Zinn und Indium besonders stark herabgesetzt wird. Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Konzentration solcher Zusätze wird mit Hilfe der paramagnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle gedeutet.

1. Einleitung.

Während reines kompaktes Wismut bis zu einer Temperatur von 0,05° K nicht supraleitend wird[1], erhält man durch abschreckende Kondensation Wismutschichten, die mit scharfer Übergangskurve bei 6° K supraleitend werden. Darüber ist von BUCKEL und HILSCH berichtet worden[2].

Die wichtigsten Tatsachen seien zunächst kurz wiederholt. Das Wismut wird von einem geheizten Wolframband verdampft und auf einer Quarzplatte kondensiert, die mit flüssigem Helium in Wärmekontakt steht. Die so entstandene Schicht zeigt bei Erwärmen Supraleitung bis 6° K (Fig. 1). Bei 13° K tritt eine spontane irreversible Widerstandserhöhung auf. Nach Erwärmen der Schicht auf Zimmertemperatur und erneutem Abkühlen findet man keine Supraleitung mehr. Elektronenbeugungsaufnahmen[3] ergeben folgendes Bild: Nach der Kondensation auf der kalten Unterlage befindet sich die Schicht in einem Zustand großer Unordnung. Die Beugungsringe sind wie bei Flüssigkeiten breit und verwaschen. Bei 13° K geht die Schicht in einen geordneten kristallinen Zustand über, was sich durch Entstehen scharfer Beugungsringe bemerkbar macht. Die Struktur oberhalb

[1] KÜRTI, N., u. F. E. SIMON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 610 (1935).
[2] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).
[3] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 136 (1954).

13° K entspricht der des kompakten Wismut. Die Supraleitung ist offenbar an einen speziellen Gitterzustand gebunden, der nur bei kleinen Temperaturen stabil ist.

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Kenntnisse erweitert und deshalb Wismutschichten mit Fremdzusätzen untersucht werden. Durch zahlreiche Untersuchungen an Metall- und Salzschichten ist nämlich bekannt, daß durch Fremdzusätze die elektrischen und optischen Eigenschaften sehr wirkungsvoll beeinflußt werden können. Die Wirkung der Zusätze läßt sich in folgender Weise beschreiben:

Erstens kann der Aufbau des Gitters gestört werden. Man erreicht in manchen Fällen durch Fremdzusätze von nur wenigen Prozenten völlige Unordnung in Substanzen, die sonst nach Kondensation bei tiefer Temperatur noch einen kristallinen Aufbau zeigen. So erhält man z. B. beim Aufdampfen von Zinn mit Zusatz von Cu, Ag, Zn und anderen Metallen einen „feinstkristallinen" Zustand, der mit fast einer Verdoppelung der Sprungtemperatur verbunden ist[4]. Beim Tempern werden die Störungen ausgeschieden, bei erneutem Abkühlen findet man den normalen Sprungpunkt bei 3,7° K. Ähnliche Störungen erreicht man bei Kaliumjodid durch Zusatz von Kaliumfluorid. (In diesem Fall dient die Messung der optischen Absorption als Nachweismethode[5].) Die Stabilität der ungeordneten Zustände und die Art der Umwandlung zum kristallisierten Zustand hängen weitgehend von der Natur und der Konzentration der Zusätze ab. In manchen Fällen spielt zweifellos die freiwerdende Kristallisationsenergie eine Rolle.

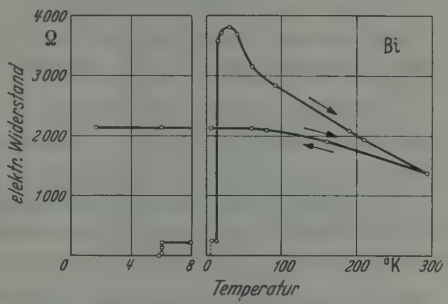


Fig. 1. Widerstandsverlauf einer Wismutschicht. Kondensationstemperatur 4° K; Dicke etwa 400 Å.

Andererseits kann durch Fremdzusätze die Sprungtemperatur von Supraleitern erheblich verschoben werden, ohne daß die Struktur des Grundmaterials wesentlich geändert wird. Das beobachtet man bei Zusatz von einigen Übergangsmetallen. Ein Zusatz von weniger als 0,1 At.-% Mangan führt bei Zinn (ähnlich bei Indium) zur völligen Unterdrückung der Supraleitung[6]. Die hier vorliegenden Wechselwirkungen sollen im Zusammenhang mit den an Bi-Schichten gewonnenen Ergebnissen in dieser Arbeit ebenfalls diskutiert werden.

[4] Schertel, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951), Erlanger Tagung.
[5] Fischer, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).
[6] Schertel, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951), Erlanger Tagung.

2. Experimentelles.

Bei den Messungen wird eine Kälteapparatur benutzt, die bereits von BUCKEL und HILSCH beschrieben wurde[7]. Sie gestattet Untersuchungen bei Temperaturen zwischen 1,3 und 400° K. Die Schichten werden auf eine kristalline Quarzplatte kondensiert, die mit einem Heliumbad in Wärmekontakt steht und zur Strom- und Spannungsmessung mit vier Goldelektroden versehen ist. Die Proben werden von einem V-förmig gebogenen Wolframband verdampft. Beim Verdampfen von Substanzen mit Zusatz ist es wichtig, daß das Kondensat eine homogene Zusammensetzung aufweist. Nach einer in diesem Institut wiederholt angewandten Methode werden sehr kleine Substanzmengen portionsweise bis zum Rest verdampft. Dadurch wird eine unerwünschte Trennung der Partner vermieden, und die entstandene Schicht kann in ihrer Zusammensetzung als homogen betrachtet werden.

Sind die Zusätze mit Wismut im flüssigen Zustand mischbar, so wird eine Schmelze in der erforderlichen Zusammensetzung im Hochvakuum hergestellt und abgeschreckt. Der erhaltene Regulus wird in einem Achatmörser bis zu einer Korngröße von etwa 0,4 mm zerkleinert. Ein besonders konstruierter Ofen ermöglicht das Verdampfen einzelner Körner nach dem oben beschriebenen Prinzip. Bei Nichtmischbarkeit der Partner (Wismut mit LiF) dient ein Pulvergemenge als Ausgangssubstanz. Das Gemisch wird in ein Drehrohr eingefüllt, das im Innern mit einem Gewinde versehen ist. Beim Drehen des Rohres läuft das Pulvergemenge im Gewinde vor und fällt in kleinen Mengen auf das Wolframband, von dem aus es verdampft wird.

Die Methode, die Substanz erst unmittelbar vor dem Verdampfen auf das Wolframband aufzubringen, bietet einen wesentlichen Vorteil. Der Ofen kann bei bestem Vakuum in der Apparatur gut ausgeheizt werden, so daß die Gefahr unerwünschter Beimengungen auf ein Mindestmaß beschränkt wird. Alle Substanzen sind bei einem Vakuum von 10^{-6} mm Hg aufgedampft worden. Die Dicke der Schichten beträgt durchschnittlich 500 Å, sie wird entweder aus der verdampften Menge oder aus dem Widerstand der Schicht abgeschätzt. Länge und Breite der Schichten betragen 10 bzw. 1 mm. Die Meßstromstärke wird stets so klein gewählt, daß der elektrische Widerstand (besonders im Zwischenzustand) unabhängig vom Belastungsstrom ist. Temperaturen zwischen 20 und 4° K werden mit Hilfe eines geeichten Kohlewiderstandes, unterhalb von 4° K durch Messung des Heliumdampfdruckes bestimmt. Die verwendeten Substanzen stammen von den Firmen E. Merck und Johnson & Matthey.

[7] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1951).

3. Ergebnisse mit Zusätzen von Kupfer, Lithiumfluorid und Antimon.

a) Zusatz von Kupfer. Als erster Zusatz ist Kupfer untersucht worden. Während man unmittelbar nach der abschreckenden Kondensation eine statistische Verteilung des Kupfers in der Grundsubstanz annehmen kann, muß man mindestens beim Aufwärmen mit einer Ausscheidung rechnen, da Kupfer und Wismut keine Mischkristalle bilden. Das grundsätzliche Verhalten einer Bi-Schicht mit Cu-Zusatz ist aus Fig. 2 ersichtlich (Bi + 20 At.-% Cu). In der Ordinate ist der elektrische Widerstand, in der Abszisse in zwei verschiedenen Maßstäben die Temperatur aufgetragen. Die Schicht ist bei einer Temperatur von 4° K kondensiert worden. Die Sprungtemperatur liegt bei 5,5° K. Beim Aufwärmen der Schicht beginnt bei 50° K ein irreversibler Widerstandsanstieg, der mit Ordnungsvorgängen in der Schicht verbunden ist. Nach einer Erwärmung auf 80° K und erneutem Abkühlen findet man eine etwas kleinere Sprungtemperatur. Nach dem Tempern bis 200° K ist nur noch teilweise Supraleitung festzustellen.

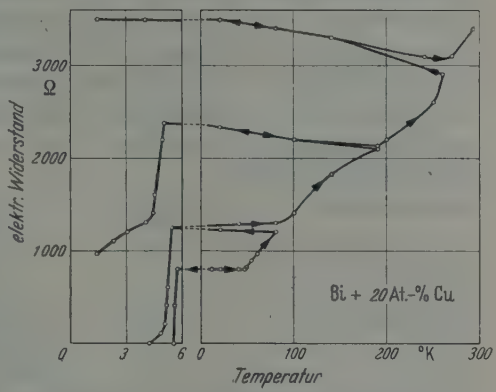


Fig. 2. Widerstandsverlauf einer Bi-Schicht mit 20 At-% Cu-Zusatz. Kondensationstemperatur 4° K; Dicke etwa 500 Å. Bei 80, 190 und 260° K wurde die Erwärmung unterbrochen und erneut abgekühlt.

Messungen mit verschiedenen Kupfergehalten sind in Fig. 3 zusammengefaßt. Der Übersicht halber ist in der Ordinate das Widerstandsverhältnis R/R_n aufgetragen. R_n ist der unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 6° K gemessene Normalwiderstand der Schicht. In Tabelle 1 sind die tatsächlich gemessenen Widerstände R_n aufgeführt. Der Widerstand nimmt bei gleicher Schichtdicke mit wachsendem Cu-Anteil zu.

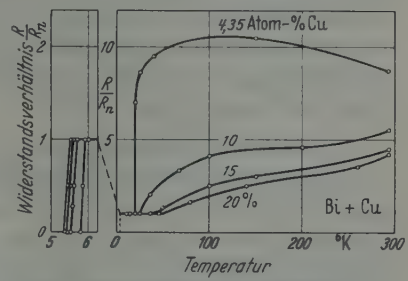


Fig. 3. Widerstandsverlauf von Bi-Schichten mit Cu-Zusatz. Kondensationstemperatur 4° K. R_n Normalwiderstand bei 6° K unmittelbar nach dem Aufdampfen.

Tabelle 1.

Kupfergehalt in At-%	0	4,35	10	15	20
Widerstand R_n bei 6° K in Ω . .	400	430	515	660	800

Die Sprungtemperatur wird zu kleineren Temperaturen verschoben (Fig. 4). Außerdem setzt die irreversible Widerstandserhöhung bei höheren Temperaturen ein und wird offensichtlich durch den Kupferzusatz behindert.

Röntgenbeugungsaufnahmen* bestätigen, daß auch hier die Widerstandserhöhung mit einem Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand verbunden ist. Beim reinen Wismut läßt sich die spontane Kristallisation wohl dadurch erklären, daß die freiwerdende Kristallisationsenergie zu lokalen Temperaturerhöhungen führt und so den Ordnungsvorgang unterstützt. Durch den Kupferzusatz wird dieser Prozeß behindert. Eine Kristallisation ist nur

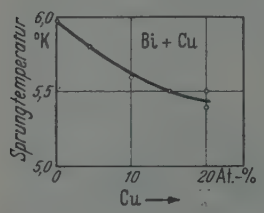


Fig. 4. Sprungtemperatur von Bi-Schichten in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration.

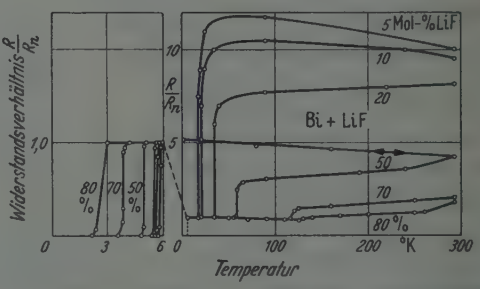


Fig. 5. Widerstandsverlauf von Bi-Schichten mit LiF-Zusatz. Kondensationstemperatur 4° K; Dicke zwischen 500 und 2000 Å. R_n Normalwiderstand bei 6° K unmittelbar nach dem Aufdampfen.

durch Ausscheidung des Kupfers möglich. Dazu sind aber größere Platzwechsel nötig mit Energiebeträgen, die bei kleineren Temperaturen anscheinend nicht zur Verfügung stehen und auch nicht durch freiwerdende Umwandlungsenergie aufgebracht werden können. Zur vollständigen Ausscheidung des Kupfers muß die Schicht praktisch bis auf Zimmertemperatur aufgewärmt werden.

b) Zusatz von Lithiumfluorid. Lithiumfluorid ist bis zu einem Anteil von 80 Mol-% zugesetzt und mit Wismut zusammen als Pulvergemenge aufgedampft worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 dargestellt. Die Sprungtemperatur wird mit wachsendem LiF-Anteil zu kleineren Temperaturen verschoben (Fig. 6). Bemerkenswert ist der scharfe Übergang von der Normalleitung zur Supraleitung. Messungen des kritischen Stromes bei 50 Mol-% LiF deuten darauf hin, daß nur noch schmale Strombahnen mit entsprechend hohen Stromdichten vorhanden sind. Da Schichten bis zu einem Anteil von 80 Mol-% LiF supraleitend werden, müssen wir annehmen, daß beide Partner hauptsächlich in getrennten Bereichen vorliegen. Mit zunehmendem LiF-Anteil werden die Wismutbereiche vermutlich immer mehr aufgeteilt, so daß die Ver-

* Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden von Herrn H. J. QUEISSER ausgeführt.

schiebung der Sprungtemperatur wahrscheinlich auf eine Verminderung der Größe der Wismutbereiche zurückzuführen ist. Diese Vorstellung wird durch Messungen an extrem dünnen Wismutschichten unterstützt (Fig. 8). Mit abnehmender Schichtdicke wird die Sprungtemperatur merklich zu kleineren Temperaturen verschoben, was man hier einem Einfluß der Korngröße zuschreiben muß.

Die irreversible Widerstandserhöhung erfolgt für alle Konzentra-

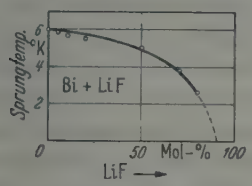


Fig. 6. Sprungtemperatur von Bi-Schichten in Abhängigkeit von der LiF-Konzentration.

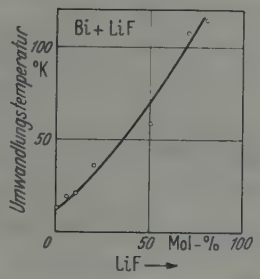


Fig. 7. Umwandlungstemperatur von Bi-Schichten in Abhängigkeit von der LiF-Konzentration.

tionen in einem sehr schmalen Temperaturbereich, und zwar mit zunehmendem LiF-Anteil bei höheren Temperaturen (Fig. 7). Da durch Messung des elektrischen Widerstandes nur die Wismutbereiche erfaßt werden, die an den durchgehenden Strombahnen beteiligt sind, besteht die Möglichkeit, daß die Umwandlung isolierter Wismutbereiche bei ganz anderen Temperaturen erfolgt. Zur Klärung wurden Röntgenbeugungsaufnahmen einer Schicht mit 50 Mol-% LiF angefertigt. Sie zeigen, daß der überwiegende Teil tatsächlich bei derselben Temperatur umwandelt, bei der auch die Änderung des elektrischen Widerstandes stattfindet. Offensichtlich behindert der Zusatz von LiF die Umwandlung des Wismut völlig anders als der Cu-Zusatz. Wie bei der Kristallisation sehr dünner Wismutschichten (bei denen die Umwandlung ebenfalls bei höheren Temperaturen erfolgt) scheint die Korngröße der entscheidende Faktor zu sein.

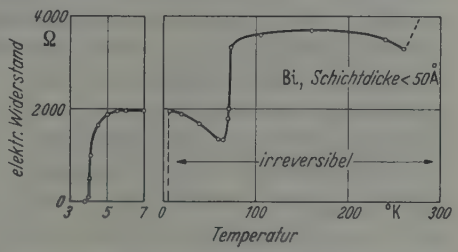


Fig. 8. Widerstandsverlauf einer sehr dünnen Bi-Schicht. Kondensationstemperatur 4° K; Dicke etwa 50 Å. Oberhalb von 260° K reißt die Schicht auf.

Die Dicke der untersuchten Schichten kann wegen des Aufdampfverfahrens nicht genau angegeben werden. Sie liegt zwischen 500 Å bei kleinen und 2000 Å bei großen LiF-Anteilen. Der spezifische Widerstand der Schichten nimmt mit zunehmendem LiF-Anteil stark zu. Das ist bei der Beurteilung der in Fig. 5 wiedergegebenen Messungen zu berücksichtigen.

c) Zusatz von Antimon. Wismut und Antimon bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Bei einer reinen Antimonschicht, die bei 4° K kondensiert ist, nimmt der Widerstand zwischen 80° und 240° K zunächst exponentiell ab. Bei einer Temperatur von 240° K geht die Schicht irreversibel in eine neue Modifikation mit rein metallischem Widerstandsverlauf über. Bei der Umwandlung nimmt der Widerstand etwa um den Faktor 10^2 ab. (Die Umwandlungstemperatur hängt im allgemeinen noch von der Schichtdicke ab[8].) Genau wie bei Wismut erhält man durch abschreckende Kondensation einen stark gestörten Zustand ohne erkennbare Gitterstruktur. Bei der metallischen Modifikation liegt das normale Antimongitter vor, das mit dem Wismutgitter isomorph ist.

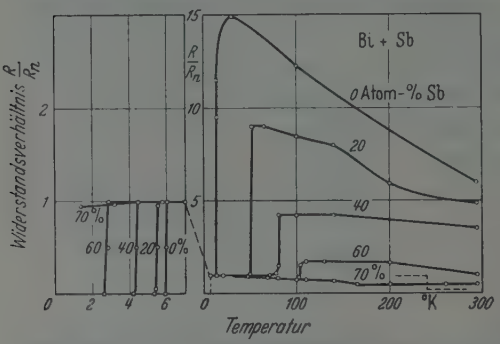


Fig. 9. Widerstandsverlauf von Bi-Schichten mit Sb-Zusatz. Kondensationstemperatur 4° K; Dicke etwa 500 Å. R_n Normalwiderstand bei 6° K unmittelbar nach dem Aufdampfen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Umwandlung einer reinen Sb-Schicht ($R_{240\,°K} = 2 \cdot 10^5\,\Omega$; $R_{255\,°K} = 8 \cdot 10^3\,\Omega$).

Fig. 9 gibt Messungen an Schichten mit verschiedenen Antimonanteilen wieder. Die Umwandlungstemperatur verschiebt sich stetig von der des reinen Wismut zu der des reinen Antimon (Fig. 11). Der Übergang findet in einem schmalen Temperaturintervall statt. Man hat keine Ursache, anzunehmen, daß der Mechanismus anders ist als beim reinen Wismut. Entscheidend für die Stabilisierung ist die geringe Tendenz des Antimon, zu kristallisieren.

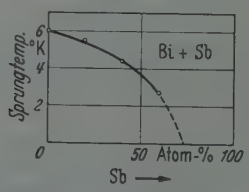


Fig. 10. Sprungtemperatur von Bi-Schichten in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration.

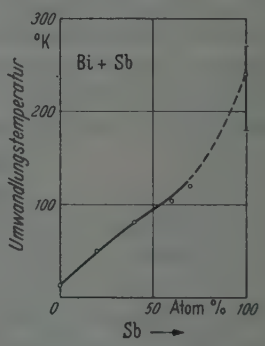


Fig. 11. Umwandlungstemperatur von Bi-Schichten in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration.

Tabelle 2.

Antimongehalt in At-%	0	20	40	60	70	100
Widerstand R_n bei 6° K in Ω . .	400	530	590	605	1100	10^8

[8] SUHRMANN, R., u. W. BERNDT: Z. Physik **37**, 146 (1936).

Die Verschiebung der Sprungtemperatur ist aus Fig. 10 ersichtlich. Aus dem Verlauf der Kurve ist zu schließen, daß Antimon auch bei abschreckender Kondensation sicher nicht supraleitend wird.

4. Diskussion der Ergebnisse von 3.

Alle untersuchten Zusätze bewirken eine Stabilisierung des ungeordneten Zustandes, in dem sich die Schichten nach der abschreckenden Kondensation befinden. Da sich die Zusätze in ihrem Charakter sehr unterscheiden, muß jeder Einzelfall besonders gedeutet werden. Das ist zum Teil schon in Ziff. 3 geschehen. Im folgenden sollen noch einige weitere Punkte hervorgehoben werden.

Antimon geht wie Wismut sehr plötzlich vom „amorphen" in den kristallisierten Zustand über (explosives Antimon). Das Eigentümliche dieses Prozesses ist, daß er wie eine Art Kettenreaktion abläuft, wobei man an eine entscheidende Mitwirkung der freiwerdenden Kristallisationsenergie denken muß. Entsprechend verhalten sich Schichten gemischter Zusammensetzung. Zur genauen Klärung dieses Kristallisationsprozesses werden zur Zeit in diesem Institut kalorimetrische Untersuchungen an Bi-Schichten durchgeführt.

Auch bei Zusatz von LiF erfolgt die Kristallisation innerhalb eines engen Temperaturintervalls. Da beide Partner offenbar in getrennten Bereichen vorliegen, sind die Verhältnisse etwas unübersichtlicher. Es ist aber anzunehmen, daß die spontane Kristallisation der Wismutbereiche in gleicher Weise wie bei reinen Wismutschichten erfolgt. Dabei spielen unter Umständen gleichzeitige Ordnungsvorgänge in LiF-Bereichen eine Rolle*. Mit abnehmender Korngröße ist eine Verschiebung der Umwandlung zu höheren Temperaturen, d.h. eine größere Stabilität des ungeordneten Zustandes gegeben. Dieses läßt sich in folgender Weise verstehen: Bei sehr kleinen Kristalliten beobachtet man eine Gitterkontraktion bzw. einen kleineren mittleren Atomabstand[9,10]. Das ist auf einen zunehmenden Einfluß der Oberflächenspannung zurückzuführen. Das bedeutet aber, daß bei Umwandlungen, die mit einer *Vergrößerung* des mittleren Atomabstandes verbunden sind[11], bei kleinen Korngrößen eine *zusätzliche* Arbeit gegen einen erheblichen äußeren Druck geleistet werden muß. Dieser Effekt wird besonders

* Nach Untersuchungen an Salzschichten kann auch LiF bei abschreckender Kondensation in einem äußerst gestörten Zustand vorliegen. Wegen der hohen Schmelzwärme (6 kcal/mol) ist bei Ordnungsvorgängen mit dem Freiwerden großer Energiebeträge zu rechnen.

[9] Boswell, F. W. C.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 465 (1951).

[10] Rühl, W.: Z. Physik **138**, 132 (1954).

[11] Das ist bei Bi der Fall. Buckel, W.: Z. Physik **138**, 148 (1954).

groß sein, wenn die einzelnen Bereiche wie bei sehr dünnen Wismutschichten an das Vakuum grenzen.

Besonders erklärt werden muß das Verhalten der Schichten bei Kupferzusatz. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Kupfer nach der abschreckenden Kondensation in der Schicht bereits in Form kleinster Kristallite vorliegt, da es bisher nicht gelungen ist, bei Kupfer irgendeinen „amorphen" Zustand zu stabilisieren. Die Aufteilung der Wismutbereiche ist aller Wahrscheinlichkeit nach stärker als bei Zusatz von LiF. Nur dürften hier Oberflächeneffekte weniger entscheidend sein. Vielmehr sollten zwischen beiden Partnern metallische Bindungskräfte wirksam sein, die nicht nur eine hohe Stabilität des ungeordneten Zustandes bewirken, sondern auch ein „Durchzünden" der Kristallisation verhindern.

Die Sprungtemperatur wird bei allen untersuchten Proben herabgesetzt. Bei vielen Supraleitern findet man bei Erhöhung der Fehlordnung (durch abschreckende Kondensation[12] oder durch Fremdzusatz[13]) zum Teil nicht unbeträchtliche Erhöhungen der Sprungtemperatur. Da Wismut von vornherein in einem Zustand hoher Unordnung vorliegt, ist es verständlich, wenn man keine weitere Erhöhung der Sprungtemperatur durch störende Zusätze erreicht. Man muß nun bei der Beurteilung der Sprungpunkterniedrigung zwischen metallischen und salzartigen Zusätzen unterscheiden. Bei Zusatz von LiF kann man damit rechnen, daß bei Aufteilung der Bi-Bereiche die Oberflächenspannung voll wirksam wird. Da bekannt ist, daß durch äußeren Druck die Sprungtemperatur herabgesetzt wird[14], ist ein direkter Zusammenhang zwischen Sprungpunkterniedrigung und Korngröße sehr wahrscheinlich. Anders sind die Verhältnisse bei metallischen Zusätzen, z. B. Cu. Hier findet zwar auch eine starke Aufteilung statt, doch braucht die Oberflächenspannung wegen der andersartigen Bindung des Wismut an das Kupfer nicht mehr in Erscheinung zu treten, so daß man die Sprungpunkterniedrigung in erster Linie einer spezifischen Wirkung des Kupfers zuschreiben muß.

5. Zusätze von Mangan, Eisen und Chrom.

Nach Messungen an Zinn- und Indiumschichten setzen einige Übergangsmetalle mit nicht aufgefüllter 3 d-Schale bereits in geringen Mengen die Sprungtemperatur stark herab[15, 16]. Dabei ist die Änderung der Sprungtemperatur proportional der Konzentration des Zusatzes. Diese Untersuchungen sind auf Wismut ausgedehnt worden, insbesondere,

[12] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).
[13] SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).
[14] CHESTER, P. F., u. G. O. JONES: Phil. Mag. **44**, 1284 (1953).
[15] SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).
[16] OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955).

weil es sich durch seinen ungeordneten Zustand wesentlich von anderen Supraleitern unterscheidet. Es soll untersucht werden, ob sich Wismut derartigen Zusätzen gegenüber ähnlich wie andere Supraleiter verhält.

In Fig. 12 sind Übergangskurven von Bi-Schichten mit verschiedener Mangankonzentration wiedergegeben. Die Schichten sind durch abschreckende Kondensation bei 4° K hergestellt worden. Mit zunehmendem Mangangehalt der Schicht setzt die Supraleitung bei kleineren Temperaturen ein, und die Übergangskurve erscheint zunehmend verbreitert. In Fig. 13 ist diejenige Temperatur in Abhängigkeit von der

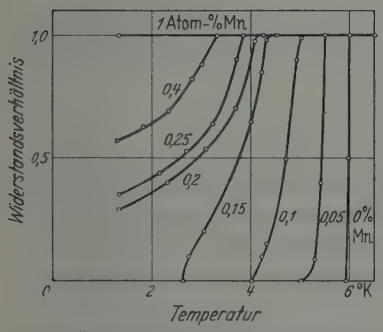


Fig. 12. Übergangskurven von Bi-Schichten bei verschiedener Mn-Konzentration. Kondensationstemperatur 4° K.

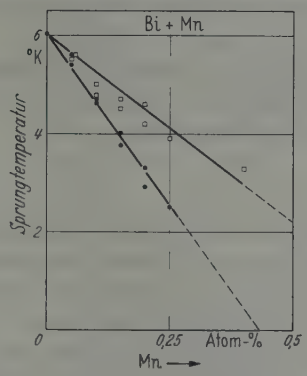


Fig. 13. Temperatur, bei der die Supraleitung einsetzt (□) bzw. bei der der halbe Normalwiderstand erreicht wird (●), in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration.

Mangankonzentration aufgetragen, bei der der Widerstandsabfall einsetzt, bzw. bei der der halbe Wert des Normalwiderstandes erreicht wird. Die Änderung der Sprungtemperatur ist unter Berücksichtigung einer gewissen Streuung der Zusatzkonzentration proportional. Man findet bei Bi also das gleiche Resultat wie bei Sn.

Chrom und Eisen sind mit Wismut weder im festen, noch im flüssigen Zustand mischbar. Deshalb ist es nur möglich, ein Pulvergemenge der Substanzen zu verdampfen. Das führt bei einem Mischungsverhältnis von etwa 1:1000 zu starken Inhomogenitäten. Der Einfluß dieser Zusätze läßt sich deshalb nur qualitativ angeben. Sicher wirken Fe und Cr in derselben Richtung wie Mn. Bei Cr ist ein Zusatz von etwa 2 At.-% nötig, um die Supraleitung zu unterdrücken.

6. Diskussion der Ergebnisse von 5.

Zusammen mit den oben angeführten Messungen ist jetzt in drei Supraleitern (Sn, In, Bi) der starke Einfluß bestimmter Übergangselemente bekannt. Nach weiteren vorläufigen Untersuchungen tritt er auch bei Blei auf. Ein Zusatz von etwa 0,1 At.-% Mn erniedrigt die

Sprungtemperatur von 7,2° auf 4,6° K*. Zur Deutung wird man die Sonderstellung der Übergangselemente mit ihren nicht-aufgefüllten 3d-Schalen heranziehen müssen. Die Wirkung auf die Supraleitung kann darin bestehen, daß die Besetzung bestimmter Elektronenzustände des Grundmaterials durch Abgabe von Elektronen an die 3d-Schale der Zusatzatome verändert wird. Vor allem ist mit dem Einfluß der magnetischen Momente zu rechnen[17]. Er soll hier etwas näher betrachtet werden.

Da bisher jede atomare Theorie der Supraleitung fehlt, beschränken wir uns, einem Vorschlag von C. KITTEL folgend[18], auf eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse.

Nach der thermodynamischen Theorie der Supraleitung ist der Unterschied der Dichte der freien Energie des normal- bzw. supraleitenden Zustandes

$$g_n(T) - g_s(T) = \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) \tag{1}$$

g_n bzw. g_s ist die Dichte der freien Energie, H_c die kritische Feldstärke, $\mu_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$ Voltsec/Amperemeter. Wenn man für die kritische Feldstärke bei 0° K einen Wert von $5 \cdot 10^4$ Ampere/meter (etwa 600 Oe) annimmt, so ergibt sich nach Gl. (1) eine kritische Energiedichte von $1{,}56 \cdot 10^3$ Wattsec/m³. Dem entspricht pro Atom ein Energiebetrag von annähernd $4 \cdot 10^{-7}$ eV. Andererseits ist die mit einem paramagnetischen Atom eingebrachte magnetische Feldenergie

$$U_m = \frac{1}{12\pi\mu_0} \cdot \frac{m^2}{R^3}. \tag{2}$$

m ist das magnetische Moment, R wird etwa gleich dem Atomradius angesetzt. Das magnetische Moment wird bei einem bestimmten Zusatz zweifellos vom jeweiligen Grundmaterial abhängen. Betrachten wir hier den Manganzusatz, so können wir nach den bisherigen Kenntnissen über Mn-Legierungen[19,20] für das Moment drei BOHRsche Magnetonen einsetzen. Mit einem Atomradius $R = 10^{-10}$ m erhält man nach Gl. (2) einen Energiebetrag von $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ eV. Dieser Betrag ist um den Faktor 500 größer als der nach Gl. (1) berechnete Wert der kritischen Energie, bezogen auf ein Atom des Grundmaterials. Wenn wir annehmen dürfen,

* Auch hier wird die statistische Verteilung des Zusatzes durch abschreckende Kondensation erreicht. Wie in den anderen Fällen scheidet sich der Zusatz beim Tempern aus und ist bei erneutem Abkühlen der Schicht ohne Einfluß auf die Sprungtemperatur.

[17] OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 275 (1955).

[18] KITTEL, C.: Briefliche Mitteilung an R. HILSCH.

[19] Mangan in einer Umgebung von Sn bzw. In vgl. HONDA, K.: Ann. Phys. **32**, 1023 (1910); HUME-ROTHERY u. B. R. COLES: Adv. Physics **3**, 149 (1954).

[20] Mangan in Bi vgl. GUILLAUD, C.: Journ. Phys. Radium **12**, 223 (1951).

daß die durch die Zusatzatome eingebrachte magnetische Feldenergie auf die Supraleitung in gleicher Weise wirkt wie die von einem äußeren Feld herrührende, so würde ein Zusatz von 0,2 At.-% Mn die Supraleitung gerade aufheben. Es ist bemerkenswert, daß man diese Größenordnung der notwendigen Zusatzkonzentration in den bisher untersuchten Beispielen tatsächlich findet (vgl. Fig. 13). Selbstverständlich ist aus diesem Ergebnis keine Aussage über den Mechanismus der Wirkung herzuleiten.

Die Betrachtung kann fortgesetzt werden zur Ermittlung der Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Konzentration des Zusatzes. Unter Benutzung der bekannten Temperaturabhängigkeit der kritischen magnetischen Feldstärke ergibt sich

$$g_n(T) - g_s(T) = \frac{\mu_0}{2} H_0^2 \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right\}^2. \qquad (3)$$

H_0 ist die kritische Feldstärke bei 0° K und T_c die kritische Sprungtemperatur. Wir setzen diese Energiedichte der mittleren, von dem paramagnetischen Zusatz herrührenden Energiedichte gleich:

$$c \cdot U_m = \frac{\mu_0}{2} H_0^2 \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right\}^2. \qquad (4)$$

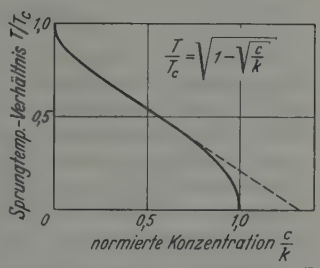


Fig. 14. Sprungtemperaturverhältnis T/T_c in Abhängigkeit von der Konzentration c eines paramagnetischen Zusatzes. ($k = \frac{\mu_0}{2U_m} \cdot H_0^2$; vgl. Erläuterung im Text.)

c ist die Konzentration des Zusatzes. Daraus folgt für die Sprungtemperatur:

$$T = T_c \sqrt{1 - \sqrt{\frac{c}{k}}}; \quad k = \frac{\mu_0}{2U_m} H_0^2. \qquad (4a)$$

Diese Funktion ist in Fig. 14 graphisch dargestellt. In einem großen Bereich ist die Verschiebung der Sprungtemperatur der Zusatzkonzentration proportional. Insofern werden die experimentellen Ergebnisse befriedigend dargestellt. Zur genaueren Klärung sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Hilsch, danke ich für die Anregung und die stete Förderung dieser Arbeit. Herrn Dozent Dr. W. Buckel und Herrn Dr. W. Rühl bin ich für manche Diskussion zu Dank verpflichtet. Wesentlich für die Durchführung der Arbeit waren Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Dr. N. Barth, Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 70—82 (1955).

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., Karlsruhe.

Zur Theorie der Hystereseverluste im magnetischen Drehfeld.

Von

M. Kornetzki und I. Lucas.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. Juni 1955.)

In der Literatur vorliegende Meßergebnisse zeigen, daß die Hystereseverluste A_{rot} in einem kleinen magnetischen Drehfeld größer, in einem großen Drehfeld kleiner sind als die Hystereseverluste A_{osz} eines gleich großen magnetischen Wechselfeldes. Bei verschwindender Feldstärke geht A_{rot}/A_{osz} gegen 2,3 und bei der Sättigungsfeldstärke gegen Null. Dieser Verlauf läßt sich theoretisch deuten, wenn man als Ursache für die Hystereseverluste in kleinen Feldern die Bewegung von Bloch-Wänden annimmt und den Verlust für jede Wandbewegung durch das Rayleigh-Gesetz beschreibt. Die Rechnung liefert für den isotropen Polykristall $A_{rot}/A_{osz} = \frac{3\pi}{4} \approx 2{,}36$ bei verschwindender Feldstärke, unabhängig davon, ob es sich um 90°- oder um 180°-Wände handelt. Bei großen Feldstärken verschwindet A_{rot}, weil keine Bloch-Wände mehr existieren können, und weil die Drehung der Magnetisierung gegen die Kristall-Anisotropie hysteresefrei verläuft. Im Gebiet mittlerer Feldstärken lassen sich nur qualitative Aussagen machen.

Es werden Formeln angegeben für Amplitude und Nacheilwinkel der Induktion bei drehender Magnetisierung im Rayleigh-Bereich, in denen diese Größen vom Rayleigh-Faktor ν bei Wechselfeldmagnetisierung abhängen.

Einleitung.

Die Hystereseverluste magnetischer Werkstoffe werden üblicherweise in einem Wechselfeld gemessen, dessen Stärke z. B. sinusförmig mit der Zeit schwankt, dessen Richtung aber — bis auf den Vorzeichenwechsel — in der Probe festliegt. Mit wachsender Amplitude des Feldes steigt der Hystereseverlust bekanntlich monoton, etwa nach Art der mit A_{osz} bezeichneten Kurve in Fig. 1. Setzt man die Probe in ein magnetisches Drehfeld, so ergibt sich in Abhängigkeit von der Stärke dieses Feldes ein Verlauf des Hystereseverlustes etwa nach der mit A_{rot} bezeichneten Kurve in Fig. 1[1]. Der Hystereseverlust im Drehfeld ist bei kleinen Amplituden größer als der im oszillierenden Feld; nach Durchlaufen eines Maximums sinkt er jedoch und wird gleich Null, wenn die magnetische Sättigung erreicht ist. Das Verhältnis A_{rot}/A_{osz} (beide Größen jeweils

[1] Brailsford, F.: J. Inst. Electr. Engrs. **83**, 566—575 (1938); **84**, 399—407 (1939). — Bozorth, R. M.: Ferromagnetism, S. 516. Toronto, New York u. London 1951.

bei gleicher Induktion oder Magnetisierung gemessen) nimmt mit wachsender Induktion monoton ab, wie Fig. 2 zeigt[1]. Für verschwindende Induktion ergibt sich $A_{rot}/A_{osz} \approx 2{,}3$, bei der Sättigung $A_{rot}/A_{osz} = 0$.

Während die Hysteresevorgänge im oszillierenden Feld häufig theoretisch untersucht wurden[2], liegen anscheinend noch keine Ansätze zur Klärung der Verluste im rotierenden Feld vor. Im folgenden wird gezeigt, daß die bekannten Vorstellungen über den Magnetisierungsvorgang auch auf ein rotierendes Feld übertragen werden können. Die Verluste bei kleinen Feldstärken werden quantitativ, die Verluste bei großen Feldstärken qualitativ behandelt. Es sei erwähnt, daß die Verluste im Drehfeld praktisch eine gewisse Bedeutung haben bei rotierenden Wechselstromgeneratoren.

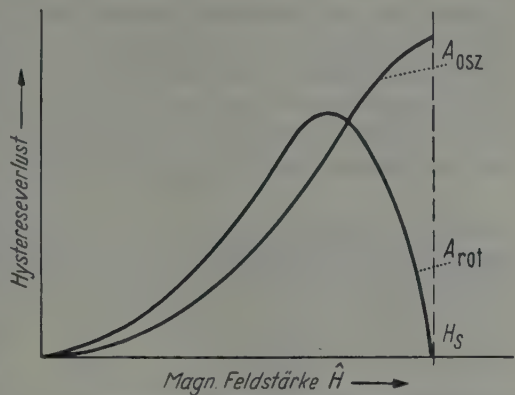


Fig. 1. Hystereseverlust A_{osz} in einem Wechselfeld und A_{rot} in einem Drehfeld in Abhängigkeit von der Spitzenfeldstärke $\hat{H}$. (H_s Sättigungsfeldstärke.)

Die Hystereseverluste bei kleinen Feldstärken.

Um die unterschiedliche Wirkung eines Dreh- und eines Wechselfeldes zu zeigen, sei zunächst ein sehr vereinfachtes Modell angenommen. Die ferromagnetische Probe bestehe aus zwei gleich großen Kristalliten I und II (nach Fig. 3). Jeder Kristallit sei durch drei Bloch-Wände in vier Bezirke unterteilt. Für das obere Bild der Fig. 3 ist angenommen, daß 180°-Wände vorliegen, im unteren sind 90°-Wände vorausgesetzt. Nun wirke auf die Probe ein kleines Wechselfeld H_{osz} in der x-Richtung

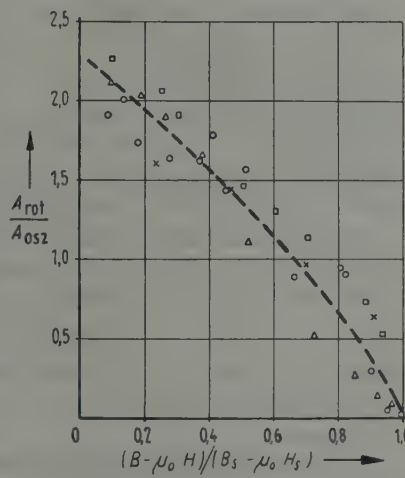


Fig. 2. Verhältnis des Hystereseverlustes im Drehfeld A_{rot} zu dem Verlust im Wechselfeld A_{osz}, gemessen bei jeweils gleicher Magnetisierung, in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Magnetisierung $B - \mu_0 H$ zur Sättigungsmagnetisierung $B_s - \mu_0 H_s$. Meßwerte an Eisen-Silizium-Blechen nach Brailsford[1]. (μ_0 Induktionskonstante.)

[2] Becker, R., u. W. Döring: Ferromagnetismus, S. 218ff. Berlin 1939. — Bozorth, R. M.: l. c. S. 489ff.

des eingezeichneten Koordinatensystems. Man erkennt, daß sich nur die Wände im Kristallit II bewegen werden, während die im Kristallit I in Ruhe bleiben, unabhängig davon, ob es sich um 90°- oder um 180°-Wände handelt. Mit der Bewegung der Wände ist ein Hystereseverlust A_{II} verbunden. Läßt man jetzt das Feld in der x, y-Ebene rotieren, so bewegen sich nun auch die Wände im Kristallit I, und zwar haben diese die größte Auslenkung, wenn das Feld in der y-Richtung liegt. Im Drehfeld addieren sich also die Verluste in beiden Kristalliten. Unter der Annahme, daß der Verlust A_I im Kristallit I gleich dem Verlust A_{II} sei, folgt für das Verhältnis

$$\frac{A_{rot}}{A_{osz}} = \frac{A_I + A_{II}}{A_{II}} = 2. \quad (1)$$

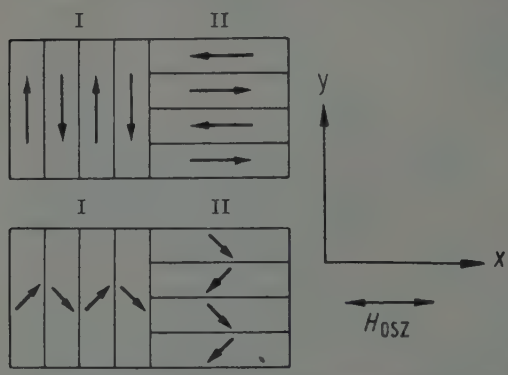


Fig. 3. Vereinfachtes Modell eines Ferromagnetikums mit 180°- oder 90°-Wänden.

Diese hier dargestellte Überlegung kann auf einen Polykristall übertragen werden, wenn man statt des einfachen Modells beliebig gelegene Bloch-Wände betrachtet. Man kann für jede Wand eine „wirksame" Richtung i definieren, in welcher ein Magnetfeld am stärksten auf die Wand wirkt. Felder in einer zu i senkrechten Ebene beeinflussen die Wand nicht. Für den Kristallit II in Fig. 3 liegt i in der x-Richtung, während alle Felder in der y, z-Ebene unwirksam sind. Für den Kristallit I liegt i in der y-Achse. Wenn die beiden an die Bloch-Wand stoßenden Bezirke die Magnetisierungsrichtungen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ haben, hat i die Richtung $\pm(\mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2)$. Von einem Magnetfeld $\mathfrak{H}$ beliebiger Richtung wirkt also nur die Komponente H_i vom Betrag

$$H_i = |\mathfrak{H}| \cos\beta, \quad (2)$$

wobei β der Winkel zwischen i und $\mathfrak{H}$ ist.

Für die Berechnung der Verluste im Polykristall machen wir folgende Annahmen:

1. Die Hystereseverluste sollen bei kleinen Feldstärken vorzugsweise durch Wandverschiebungen verursacht werden. Wie die Untersuchungen elektrolytisch polierter Kristallflächen mittels feiner magnetischer Partikel[3] gezeigt haben, hat diese Annahme viel für sich.

2. Die Feldstärke sei so gering, daß das Rayleigh-Gesetz Gültigkeit habe. Im Mittel wird das Gesetz auf jede Bloch-Wand anwendbar sein.

[3] Williams, H. J., R. M. Bozorth u. W. Shockley: Phys. Rev. **75**, 155—178, 178—183 (1949).

In einem beliebig gerichteten Wechselfeld der Frequenz ω

$$H = \hat{H} \cos \omega t^{*} \tag{3}$$

wird man daher den Hystereseverlust (je Zyklus) für eine BLOCH-Wand folgendermaßen ansetzen können

$$a = c \hat{H}_i^3, \tag{4}$$

wobei c ein noch zu bestimmender Faktor ist.

3. Die wirksamen Richtungen aller im Polykristall vorhandenen BLOCH-Wände seien statistisch gleichmäßig über alle Raumrichtungen verteilt. Alle BLOCH-Wände, deren i-Richtungen im Raumwinkel $d\Omega$ liegen, ergeben den Hystereseverlust

$$dA = n c \hat{H}_i^3 \, d\Omega \tag{5}$$

(n ist die Anzahl von BLOCH-Wänden, deren i-Richtungen im Raumwinkel 1 liegen).

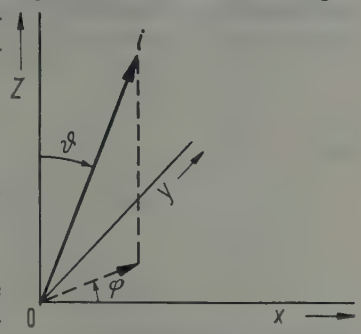


Fig. 4. Polarkoordinaten zur Berechnung der Hystereseverluste.

4. In dem Ansatz (5) steckt die weitere Annahme, daß sich die Bewegungen der BLOCH-Wände nicht gegenseitig beeinflussen.

Für die Berechnung des Gesamtverlustes ist über alle i-Richtungen zu integrieren.

Zunächst möge die Integration für ein *Wechselfeld* durchgeführt werden. Das Feld liege in der x-Richtung

$$H_x = \hat{H} \cos \omega t. \tag{6}$$

In Polarkoordinaten (nach Fig. 4) ist

$$\hat{H}_i = \hat{H} \cos \varphi \sin \vartheta \tag{7}$$

und

$$\left.\begin{aligned} A_{\text{osz}} &= 8 \iint\limits_{\vartheta,\,\varphi=0}^{\pi/2} n c \hat{H}^3 \cos^3 \varphi \sin^3 \vartheta \, d\vartheta \sin \vartheta \, d\varphi \\ &= \pi n c \hat{H}^3. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Das Produkt nc kann bestimmt werden, indem man den hier berechneten Verlust gleich dem aus der RAYLEIGH-Schleife der ganzen Probe berechneten setzt. Schreibt man den Anfangsteil der Magnetisierungskurve

* Das Dach ^ soll die Amplitude des Feldes bezeichnen.

in der Form

$$B = \mu H = \mu_a H + 2\nu H^2 \tag{9}$$

(μ_a Anfangspermeabilität, ν RAYLEIGH-Konstante), so ergibt sich bekanntlich die Ummagnetisierungsarbeit als Fläche der Magnetisierungskurve zu[4]

$$A_{\text{osz}} = \tfrac{8}{3}\nu \hat{H}^3. \tag{10}$$

Aus Gl. (8) und (10) folgt

$$nc = 8\nu/(3\pi). \tag{11}$$

Die Integration von Gl. (5) ergibt für ein magnetisches *Drehfeld* einen anderen Wert. Das Feld vom Betrag H rotiere in der x, y-Ebene. H wirkt in Richtung $\mathfrak{i}$ am stärksten, wenn das Feld in die Richtung der Projektion von $\mathfrak{i}$ auf die x, y-Ebene fällt; daher ist

$$\hat{H}_{\mathfrak{i}} = H\,|\sin\vartheta| \tag{12}$$

und

$$A_{\text{rot}} = 8 \iint\limits_{\vartheta,\varphi=0}^{\pi/2} nc\,H^3 \sin^3\vartheta\, d\vartheta \sin\vartheta\, d\varphi$$

$$= \frac{3\pi^2}{4} nc\,H^3 = 2\pi\nu H^3. \tag{13}$$

Der gesuchte Quotient $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$ für kleine Feldstärke ist

$$\frac{A_{\text{rot}}}{A_{\text{osz}}} = \frac{3\pi}{4} \approx 2{,}36. \tag{14}$$

Das rotierende Feld kommt zu nahezu jeder BLOCH-Wand einmal in eine günstigere Richtung als das oszillierende; daher werden die meisten Wände — und zwar alle diejenigen, deren $\mathfrak{i}$-Richtung nicht in die x, z-Ebene fällt — stärker angeregt, so daß der Hystereseverlust um den Faktor 2,36 ansteigt. Das berechnete Verhältnis 2,36 stimmt trotz der sehr einfachen Voraussetzung gut mit dem aus Fig. 2 abgelesenen Verhältnis 2,3 überein. Natürlich gilt dieser berechnete Wert nur für einen isotropen polykristallinen Werkstoff.

Die Magnetisierungsschleife in einem schwachen Drehfeld.

Die Neukurve (Kommutierungskurve) eines dem RAYLEIGH-Gesetz [Gl. (9)] gehorchenden magnetischen Werkstoffes sei in der Fig. 5 durch die Linie ODD' dargestellt. In einem Wechselfeld der Amplitude $\hat{H}(=OA)$ wird dann die lanzettförmige Schleife $DEFGD$ durchlaufen. Die remanente Induktion OE dieser Schleife ist gleich $\nu\hat{H}^2$. Ist das Feld

[4] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus, S. 218. Berlin 1939. — BOZORTH, R. M.: l. c., S. 489.

sinusförmig, und trägt man statt der wahren Induktion die aus der Grundschwingung der Spannung berechnete (ebenfalls sinusförmige) Induktion auf, so ergibt sich an Stelle der Lanzette eine (flächengleiche) Ellipse mit der etwas kleineren Remanenz $\frac{8}{3\pi}\,\nu\hat{H}^2$.

In einem Drehfeld sind die Feldstärke und die Induktion zeitlich konstant; die Induktion eilt der Feldstärke um einen Winkel δ nach (Fig. 6). Trägt man die Momentanwerte der in beliebiger Richtung in der Rotationsebene gemessenen Induktion als Funktion der Momentanwerte der Feldstärke in der gleichen Richtung auf, so entsteht eine Ellipse, die man als Magnetisierungsschleife im Drehfeld ansehen

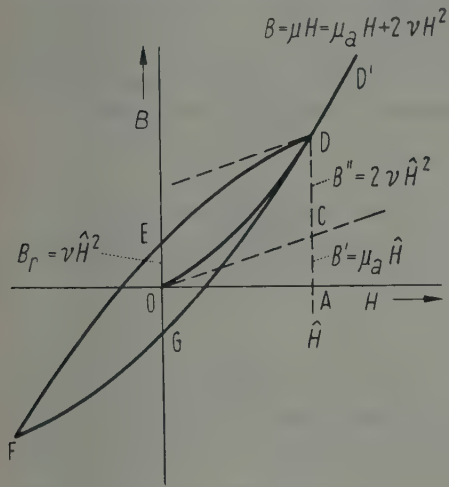


Fig. 5. Magnetische RAYLEIGH-Schleife in einem schwachen Wechselfeld.

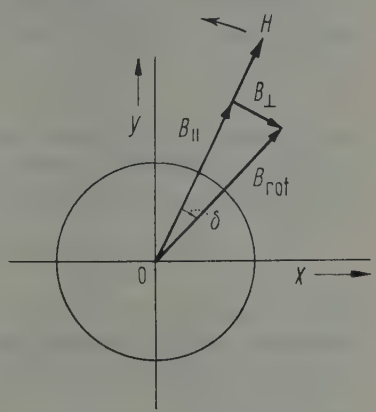


Fig. 6. Feldstärke H und Induktion B im Drehfeld. H dreht sich entgegen dem Uhrzeiger. (δ Verlustwinkel.)

kann; die Remanenz dieser Schleife ist gleich der Querkomponente der Induktion $B_\perp$ nach Fig. 6. Man kann $B_\perp$ berechnen, indem man die bei einem Umlauf des Feldes an der Querkomponente geleistete Arbeit $2\pi H B_\perp$ gleich der nach Gl. (13) berechneten setzt. Es ergibt sich

$$B_\perp = \nu H^2. \tag{15}$$

Die Remanenz der (elliptischen) Schleife im *Dreh*feld ist also gleich der Remanenz OE der (lanzettförmigen) RAYLEIGH-Schleife im *Wechsel*feld, verglichen bei gleicher Spitzenfeldstärke.

Betrachtet man statt der RAYLEIGH-Schleife die ihr flächengleiche Ellipse, so zeigt sich, daß die Remanenz und damit die Fläche der Schleife im Drehfeld um den Faktor $3\pi/8 = 1{,}18$ größer ist. Somit stehen die Schleifenflächen nicht im gleichen Verhältnis zueinander wie die Verluste, denn für diese hatte sich das doppelte Verhältnis, nämlich $3\pi/4 = 2{,}36$ ergeben [Gl. (14)]. Diese scheinbare Diskrepanz klärt sich, wenn

man bedenkt, daß ein Drehfeld äquivalent ist zwei räumlich und zeitlich um 90° gegeneinander verschobenen Wechselfeldern. Zu jedem dieser Felder gehört eine gleiche Schleife mit der Remanenz νH^2. Zählt man daher die Schleife des Drehfeldes doppelt, so ergibt sich das richtige Verhältnis $2 \cdot 3\pi/8 = 3\pi/4$.

Jedes dieser beiden Wechselfelder würde für sich allein eine RAYLEIGH-Schleife nach Fig. 5 erzeugen. Würden sich beide Wirkungen *unabhängig* addieren, so wäre $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}} = 2$. Tatsächlich erhöht sich durch Zusammenwirken der Felder der Verlust zusätzlich um den Faktor $3\pi/8$ auf $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}} = 3\pi/4 = 2{,}36$. Der Grund für diese Erhöhung liegt darin, daß durch das Drehfeld BARKHAUSEN-Sprünge angeregt werden die von keinem der Einzelfelder ausgelöst werden können*.

An Stelle der Magnetisierungskurve im Wechselfeld (Kommutierungskurve ODD' in Fig. 5), die durch Gl. (9) beschrieben wird, kann man für das Drehfeld eine Magnetisierungskurve einführen in der Form

$$B_{\text{rot}} = \mu_{\text{rot}} H = \mu_a H + 2\nu_{\text{rot}} H^2, \tag{16}$$

wobei unter B_{rot} die Komponente $B_{\|}$ aus Fig. 6 verstanden sei.

Die Anfangspermeabilität ist erhalten geblieben, jedoch ist die RAYLEIGH-Konstante vergrößert auf

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{3\pi}{8}\nu^{**}. \tag{17}$$

Wenn man bei sinusförmig verlaufender Wechselfeldstärke von der Induktion nur die Grundschwingung betrachtet, kann man die Permeabilität bekanntlich in komplexer Form schreiben

$$\mu = \mu' - j\mu'' = \mu_a + \mu_l - j\mu_r \tag{18}$$

$(j = \sqrt{-1})$. FELDTKELLER[5] berechnete μ_l und μ_r aus dem RAYLEIGH-Gesetz:

$$\mu_l = 2\nu\hat{H}; \quad \mu_r = \frac{8}{3\pi}\nu\hat{H}. \tag{19}$$

Fig. 7a zeigt die übliche Darstellung der Permeabilität in der komplexen Ebene. Für ein Feld mit der Phasenlage OA hat die Induktion die Phasenlage OD. Während OA die (phasenfreie) Anfangspermeabilität ist, rührt AD von den irreversiblen Magnetisierungsvorgängen her; diese ergeben den mit H phasengleichen Beitrag $\mu_l = AC$ und den für die Wechselfeldverluste maßgebenden, um 90° phasenverschobenen Bei-

* Läßt man die gekreuzten Felder *phasengleich* wirken, so sind sie äquivalent einem Wechselfeld mit der $\sqrt{2}$-fachen Feldstärke; der Hystereseverlust steigt (gegenüber einem Feld) um den Faktor $\sqrt{2}^3 = 2{,}83$.

** Die strenge Ableitung dieser Gleichung steht im Anhang.

[5] FELDTKELLER, R.: Einführung in die Theorie der Spulen und Übertrager. I. Spulen, S. 23—39. Stuttgart 1949.

trag $\mu_r = CD$. Für den Phasenwinkel CAD der irreversiblen Permeabilität gilt

$$\tan \sphericalangle CAD = \frac{\mu_r}{\mu_l} = \frac{4}{3\pi}; \qquad \sphericalangle CAD \approx 23^\circ. \tag{20}$$

Der als Verlustwinkel bezeichnete Phasenwinkel δ_{osz} $(= \sphericalangle COD)$ zwischen Induktion und Feldstärke ist kleiner als der Winkel CAD.

Nach Gl. (16) und (17) gilt für das Drehfeld ein ähnliches Diagramm (Fig. 7b), jedoch ist das Dreieck $C'AD'$ um den Faktor $\nu_{rot}/\nu = 3\pi/8$ größer als das Dreieck CAD (Fig. 7a); es ist also $\mu_l'(= AC') = \frac{3\pi}{4}\nu H$

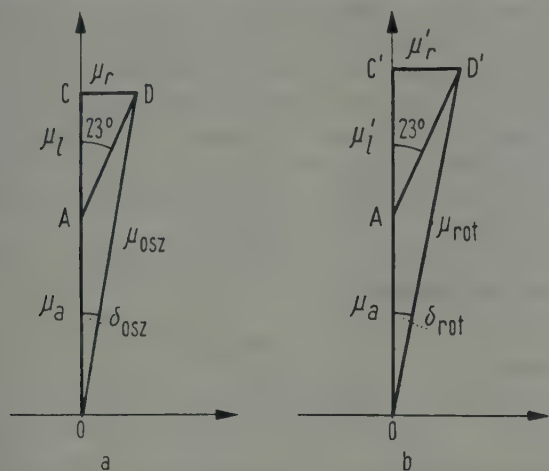


Fig. 7 a u. b. Darstellung der Permeabilität in der komplexen Ebene für ein Wechselfeld (7a) und ein Drehfeld (7b).

und $\mu_r'(= C'D') = \nu H$. Die Gesamtpermeabilität $\mu_{rot}(= OD')$ ist etwas größer als $\mu_{osz}(= OD)$, ebenso ist der Verlustwinkel $\delta_{rot}(= \sphericalangle C'OD')$ größer als δ_{osz}.

Der Fig. 7b kommt — im Gegensatz zu Fig. 7a — eine unmittelbare räumliche Bedeutung zu. Multipliziert man alle Größen mit der Feldstärke H, die in Richtung von μ_a fällt, so stellt die nun entstehende Figur das räumliche Bild der Induktion dar, wie sie in der Probe vorliegt; die Induktion hat also die Richtung OD'. Der Hystereseverlustwinkel ist bei verschwindendem Feld gleich Null; mit wachsendem Feld nähert er sich dem Wert 23°. Bei geringer Feldstärke ist die Induktion im Drehfeld gleich der im (gleichstarken) Wechselfeld; mit wachsender Feldstärke steigt jedoch B_{rot} schneller an als B_{osz}. Es ist aber zu beachten, daß außerhalb des RAYLEIGH-Gebietes die Formeln nicht mehr gelten.

Experimentelle Untersuchungen des Nacheilwinkels bei der rotierenden Hysterese sind nur in einem Fall bekannt. Gans und Loyarte[6] zeigten an Magnetstahl, daß der Nacheilwinkel bei rotierender Magnetisierung für sehr kleine und für sehr große Felder gegen Null geht. Dazwischen erreicht er einen maximalen Wert von 65° (bei etwa $^1/_3$ der Sättigung). In diesem Gebiet dürfte das Rayleigh-Gesetz bereits nicht mehr gültig sein.

Die Hysterese in stärkeren Drehfeldern.

Wie die Ergebnisse von Brailsford zeigen (Fig. 2), nimmt $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$ mit wachsendem Feld ab. Hierfür gibt es verschiedene Ursachen.

Die Hystereseverluste A_{rot} und A_{osz} sind in Fig. 2 nicht — wie bisher betrachtet — bei gleicher Feldstärke verglichen, sondern bei gleicher Magnetisierung, wobei im rotierenden Feld die Magnetisierungskomponente parallel zum Feld gemeint ist. Solange der irreversible Anteil der Magnetisierung gering ist gegenüber dem reversiblen, ist die Art der Betrachtung gleichgültig. Mit wachsender Magnetisierung wird jedoch — wie oben gezeigt — B_{rot} größer als B_{osz}.

Wenn die irreversiblen Anteile vorherrschen, gilt (für die induktiven Komponenten) im Wechselfeld

$$\hat{B}_{\text{osz}} \approx 2\nu \hat{H}^2 \tag{21}$$

und im Drehfeld

$$B_{\text{rot}} \approx \frac{3\pi}{4} \nu H^2. \tag{22}$$

Setzt man in Gl. (10) und (13) B an Stelle von H, so erhält man

$$A_{\text{osz}} \approx \frac{4}{3\sqrt{2}} \frac{\hat{B}_{\text{osz}}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\nu}}, \quad A_{\text{rot}} \approx \frac{16}{3\sqrt{3\pi}} \frac{B_{\text{rot}}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\nu}}; \tag{23}$$

$$\frac{A_{\text{rot}}}{A_{\text{osz}}} \approx \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3\pi}} \approx 1{,}84. \tag{24}$$

Dieser geringere Wert von $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$ ist zu erwarten, wenn die Permeabilität den Wert μ_a wesentlich übersteigt, also bei Induktionswerten von einigen kG.

Bemerkenswert ist, daß die Gl. (23) formal das bekannte Gesetz von Steinmetz[7] annähert. Der Übergang zwischen dem meist als Rayleigh-Bereich bezeichneten Gebiet ($A_{\text{osz}} \sim B^3$) und dem Steinmetzschen Gesetz ($A_{\text{osz}} \sim B^{1,6}$) erfolgt meist schon zwischen 0,1 und 1 kG[8]. Die obigen Gleichungen zeigen, daß auch bei noch strenger Gültigkeit des Rayleigh-Gesetzes (für die Magnetisierungskurve)

[6] Gans, R., u. R. G. Loyarte: Arch. Elektrotechn. **3**, 515 (1915). — Bozorth, R. M.: l. c., S. 515, Fig. 11—29.

[7] Bozorth, R. M.: l. c., S. 509.

[8] Bozorth, R. M.: l. c., S. 509, Fig. 11—26.

doch die Verlustkurve schon dem STEINMETZschen Gesetz folgen kann, sobald der irreversible Anteil der Magnetisierung den reversiblen nennenswert übersteigt. Im Übergangsgebiet muß der Exponent von B zwischen 3 und 1,5 liegen. Hiervon zu unterscheiden sind die Abweichungen, die von dem Versagen des RAYLEIGH-Gesetzes bei größeren Feldstärken herrühren.

Bei der Ableitung der Beziehung (14) haben wir vorausgesetzt, daß sich die Bewegungen der BLOCH-Wände nicht gegenseitig beeinflussen. Diese Annahme kann bei größeren Feldstärken nicht mehr zutreffen, was man sofort aus einer Grenzbetrachtung erkennt. Ein hinreichend großes Wechselfeld löst nämlich bereits soviel BARKHAUSEN-Sprünge (durch Wandverschiebungen) aus, daß für das zweite, um 90° phasenverschobene Feld kaum noch zusätzlich Sprünge übrigbleiben. Das Verhältnis $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$ muß in diesem Fall gegen 1 gehen, wenn man Drehprozesse ausschließt.

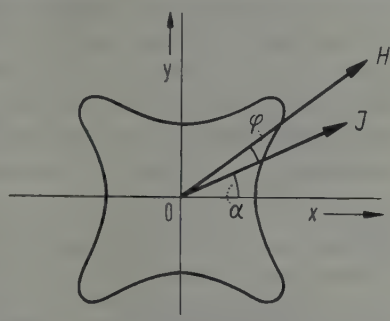


Fig. 8. Energie der Magnetisierung, herrührend von der Kristallanisotropie.

In einem hinreichend großen Drehfeld muß die Anzahl der BLOCH-Wände immer mehr abnehmen. Dann wird auch — wahrscheinlich nahe dem Knie der Magnetisierungskurve — der Verlust A_{rot} nicht mehr wachsen, sondern mit wachsender Feldstärke abnehmen. Die vorliegenden Meßergebnisse[9] zeigen, daß dieser Umkehrpunkt bei $^1/_2$ bis $^3/_4$ der Sättigungsinduktion erreicht wird.

Nähert man sich der Sättigung weiter, so muß A_{rot} (und damit $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$) nach Null streben, da bei hinreichend großer Feldstärke keine BLOCH-Wände mehr bestehen können. Das Drehfeld muß jetzt die Magnetisierung gegen die Kristallenergie bewegen. Diese Drehvorgänge sind aber in einem Drehfeld hysteresefrei, wie wir in einem einfachen zweidimensionalen Fall zeigen wollen. Die Energie der Magnetisierung J ist bei kubischer Symmetrie im ebenen Schnitt in bekannter Weise[10] gegeben durch:

$$E_K = K_0 + K \sin^2\alpha \cos^2\alpha = K_0 + \frac{K}{2} \sin^2(2\alpha), \tag{25}$$

wobei α der Winkel gegen eine der vier Vorzugslagen ist (s. Fig. 8), K ist die Anisotropiekonstante. Bei einer Auslenkung muß auf die Magnetisierung ein Drehmoment wirken.

$$M_K = -\frac{dE}{d\alpha} = -K \sin 4\alpha. \tag{26}$$

[9] BRAILSFORD, F.: J. Inst. Electr. Engrs. **83**, 566 (1938); **84**, 399 (1939). — BOZORTH, R. M.: Ferromagnetism, S. 516. Toronto, New York u. London 1951.

[10] BECKER, R., u. W. DÖRING: l. c., S. 112ff. — BOZORTH, R. M.: l. c., S. 563ff.

Ein Feld H, das gegen J den Winkel φ hat, erzeugt ein Drehmoment

$$M_H = HJ \sin\varphi. \tag{27}$$

Im Gleichgewicht ($M_H = -M_K$) ist

$$\sin\varphi = \frac{K}{HJ} \sin 4\alpha. \tag{28}$$

Solange das Feld H klein gegen K/J ist, gibt es Lösungen für φ nur für kleine Auslenkungen α; im kleinen Drehfeld pendelt die Magnetisierung also nur wenig um die jeweiligen Ruhelagen $\alpha = 0°$, $90°$, $180°$ usw. Ist H größer als K/J, dann existiert zu jedem α eine Lösung für φ, und zwar wird φ gleich Null für $\alpha = 0°$, $45°$, $90°$, $135°$ usw. Die Magnetisierung J springt also nicht über die Buckel der Energie, sondern geht stetig (mit dem Nacheilwinkel $\varphi = 0$) darüber hinweg; die überhaupt mögliche Abweichung $\varphi_{\max} = \arcsin \frac{K}{HJ}$ zwischen Feld- und Magnetisierungsrichtung wird um so kleiner, je größer das Feld ist. Bei einem geschlossenen Umlauf von Feld und Magnetisierung nimmt der Winkel φ ebensooft positive wie negative Werte an, so daß der mittlere Nacheilwinkel der Magnetisierung gleich Null ist. Drehungen gegen die Kristallanisotropie können also im Drehfeld keine Hystereseverluste erzeugen. Da in einem sehr starken Drehfeld also weder Wandverschiebungen noch hysteresebehaftete Drehvorgänge auftreten, muß A_{rot} (und damit $A_{\text{rot}}/A_{\text{osz}}$) bei großen Feldstärken gegen Null gehen. Es sei darauf hingewiesen, daß die erwähnten Drehungen gegen die Kristallenergie im oszillierenden Feld bekanntlich nicht hysteresefrei sind, da die Magnetisierung dann über die Energiebuckel springt[10].

Anhang.

Beziehung der Magnetisierungskurve eines Kristallits zu den Magnetisierungskurven in oszillierenden und rotierenden Feldern bei vielen Kristalliten.

In Gl. (16) wurde ohne Beweis die Abhängigkeit der Komponente $B_{\parallel}$ (aus Fig. 6) von H angegeben, nachdem zuvor in Gl. (15) eine Beziehung zwischen $B_{\perp}$ und H mit strenger Ableitung angegeben war. Der Gl. (16) lag die plausible Annahme zugrunde, daß die Winkel CAD und $C'AD'$ in Fig. 7a und b gleich sind. Zum strengen Beweis ist es erforderlich, auf die Transformation der Magnetisierungskurven bei der Mittelung über alle wirksamen Richtungen der Kristallite näher einzugehen.

In Fig. 9 rotiere das Magnetfeld in der x, y-Ebene. Sein Momentanwinkel gegen die x-Achse beträgt ωt. Mit $\mathfrak{i}$ ist die wirksame Feldrichtung eines Kristallits im oben geschilderten Sinn bezeichnet, ϑ und φ sind die zur Richtung $\mathfrak{i}$ gehörenden Polarkoordinaten. Die aus allen Kristalliten resultierende Magnetisierung in einer beliebigen Raumrichtung setzt sich nur aus den Grundschwingungen der Magnetisierungen in den einzelnen Kristalliten zusammen. Für diese Grundschwingung in

einem Kristallit möge die Beziehung gelten

$$b = (\mu_1 - j\,\mu_2)\,H_i, \tag{29}$$

wobei H_i die in Richtung i gemessene Magnetfeldamplitude ist. Im allgemeinen Fall können μ_1 und μ_2 beliebige Funktionen des Magnetfeldes sein. Für die reversible Magnetisierung ist $\mu_1 = \mu_a$, $\mu_2 = 0$. Für den Nachwirkungsanteil der reversiblen Permeabilität sind μ_1 und μ_2 Konstanten. Für die irreversible Magnetisierung im RAYLEIGH-Gebiet sind μ_1 und μ_2 lineare Funktionen von H_i. Für die Magnetfeldkomponente H_i entnimmt man aus Fig. 9

$$H_i = H \sin\vartheta\, e^{j(\omega t - \varphi)}. \tag{30}$$

Der Beitrag der Induktion des betrachteten Kristallits zur Induktion in x-Richtung beträgt

$$b_x = b \cos\varphi \sin\vartheta.$$

Mit b aus Gl. (29) wird daraus:

$$\left.\begin{aligned} b_x &= e^{j(\omega t - \varphi)}\,(\mu_1 - j\,\mu_2) \times \\ &\quad \times \frac{e^{j\varphi} + e^{-j\varphi}}{2} \sin^2\vartheta\, H \\ &= \left[\frac{1}{2}(\mu_1 - j\,\mu_2) + \frac{1}{2}(\mu_1 - j\,\mu_2) \times \right. \\ &\quad \left. \times\, e^{-2j\varphi}\right] \sin^2\vartheta\, H\, e^{j\omega t}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

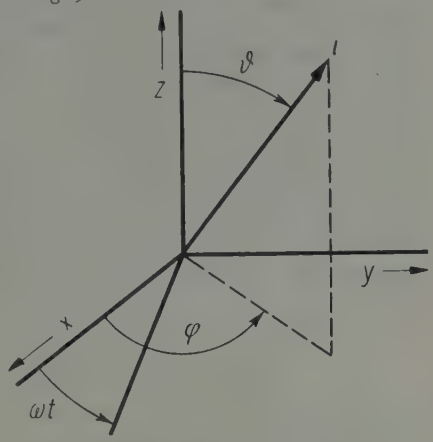


Fig. 9. Polarkoordinaten zur Berechnung der Magnetisierungskurve im Drehfeld.

Bei einer Integration über alle möglichen Lagen φ des Kristallits fällt das zweite Glied fort. Man erhält

$$\int_0^{2\pi} b_x\, d\varphi = \pi\,(\mu_1 - j\,\mu_2)\,H\, e^{j\omega t} \sin^2\vartheta. \tag{32}$$

Aus diesem Gesetz erkennt man, daß bei rotierender Magnetisierung der in beliebiger Raumrichtung gemessene zeitliche Phasenwinkel zwischen Induktion und Magnetfeld gleich dem Phasenwinkel im einzelnen Kristallit ist, wenn μ_1 und μ_2 mit gleicher Potenz vom Magnetfeld abhängen. Diese Bedingung ist für die reversible Anfangsmagnetisierung, für den irreversiblen Anteil beim RAYLEIGH-Gesetz und für den Nachwirkungsanteil einzeln erfüllt. Da die Amplitude des wirksamen Magnetfeldes jedoch für die einzelnen Richtungen verschieden ist, werden die mit verschiedener Potenz vom Feld abhängigen Magnetisierungsanteile in unterschiedlicher Weise angeregt, so daß der resultierende Verlustwinkel vom Verlustwinkel des einzelnen Kristallites abweichen kann.

Um die entsprechende Summation der Magnetisierungsprozesse für ein oszillierendes Feld durchzuführen, benutzen wir das Koordinatensystem nach Fig. 4. Das Feld oszilliert in x-Richtung: $H_x = H\, e^{j\omega t}$. Die Feldstärke in der wirksamen Richtung beträgt

$$H_i = \widehat{H} \cos\varphi \sin\vartheta\, e^{j\omega t}. \tag{33}$$

Die Induktion in der wirksamen Richtung ist gegeben durch

$$b = (\mu_1 - j\,\mu_2)\, e^{j\omega t} \cos\varphi \sin\vartheta\, \widehat{H}. \tag{34}$$

Die Komponente von b in x-Richtung lautet

$$b_x = (\mu_1 - j\,\mu_2)\, e^{j\omega t} \cos^2\varphi \sin^2\vartheta\, \widehat{H}\,. \tag{35}$$

Eine Integration über alle Richtungen φ ergibt

$$\int_0^{2\pi} b_x\, d\varphi = \pi\,(\mu_1 - j\,\mu_2)\, e^{j\omega t} \sin^2\vartheta\, \widehat{H}\,. \tag{36}$$

Das ist genau das Ergebnis (32) für ein rotierendes Feld. Das dort Gesagte trifft also für ein oszillierendes Feld in derselben Weise zu. Insbesondere ist also der Nacheilwinkel für einen Magnetisierungsanteil, der mit gegebener Potenz von der Feldamplitude abhängt, bei rotierender und bei oszillierender Magnetisierung der gleiche. Daher müssen die Winkel $\sphericalangle CAD$ in Fig. 7a und $\sphericalangle C'AD'$ in Fig. 7b gleich sein, was zu beweisen war.

Dr. M. Kornetzki,
Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., Karlsruhe.

Dr. I. Lucas,
Zentrallaboratorium der Siemens & Halske AG., München.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 83—86 (1955).

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.

Über die Senkung des Kathodenfalles der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung*.

Von

WERNER KLUGE und ARNO SCHULZ.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. Juni 1955.)

Seit den Untersuchungen von ROGOWSKI[1] ist bekannt, daß die Kathodenbestrahlung einer Entladungsstrecke mit dem Licht einer Fremdquelle das Trägergeschehen in der Entladungsstrecke wesentlich beeinflussen kann. Es wurde gefunden, daß die Zündspannung der selbständigen Entladung sowie die Brennspannung im Gebiet der TOWNSEND-Glimmentladung durch Kathodenstrahlung abgesenkt wird. Den grundsätzlichen Verlauf dieses Geschehens zeigt Fig. 1. Es konnte das bekannte Wurzelgesetz:

$$-\Delta U_z = k_2 \cdot \sqrt{j_0} \qquad (1)$$

gefunden werden, wonach die Absenkung der Zündspannung ΔU_z proportional der Wurzel der durch die Bestrahlung geweckten Fremdstromdichte j_0 ist. Bei höheren Entladungsstromstärken ist, wie aus Fig. 1 zu entnehmen ist, ein Einfluß der Kathodenbestrahlung nicht mehr erkennbar.

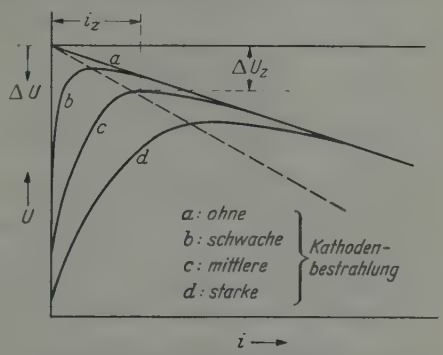


Fig. 1. Stromspannungscharakteristiken einer Entladungsstrecke bei Kathodenbestrahlung mit Licht (nach ROGOWSKI).

Wir haben nun untersucht, ob nicht auch bei höheren Entladungsstromstärken, etwa im Gebiet der normalen Glimmentladung eine Beeinflussung der Entladungscharakteristik durch Kathodenbestrahlung festzustellen ist. In früheren Veröffentlichungen wurde bereits mitgeteilt, daß man den Kathodenfall einer normalen Glimmentladung oder — was damit gleichlaufend ist — deren Brennspannung U_n durch Bestrahlung der Kathode mit Licht absenken kann[2,3,4]. Es konnten dabei

* Auszugsweise vorgetragen auf dem 19. Physikertag in Hamburg 1954.

[1] ROGOWSKI, W.: Arch. Elektrotechn. **26**, 643 (1932).

[2] DEMBER, H., u. G. GEHLHOFF: Verh. deutsch. phys. Ges. **8**, 9 (1906).

[3] GEHLHOFF, G.: Verh. dtsch. phys. Ges. **12**, 411 (1910).

[4] SALZWEDEL, E.: Ann. Phys. **82**, 305 (1927).

aber, offenbar wegen der damals noch nicht realisierbaren Reproduzierbarkeit jeder Einzelmessung, keine gesetzmäßigen Zusammenhänge aufgestellt werden. Wir haben uns daher die weitere Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen Absenkung der Brennspannung ΔU_n und der durch Bestrahlung geweckten Fremdstromdichte j_0 an der Kathode reproduzierbar zu messen und somit den vermuteten funktionellen Zusammenhang aufzustellen.

Bei allen früheren Untersuchungen zu dieser Frage wurden metallische Kathoden mit meist hoher Austrittsarbeit verwendet. Infolgedessen waren die gemessenen Absenkungen der Brennspannung nur klein und damit zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten wenig aussichtsreich. Ferner erscheint uns die Verwendung von Wasserstoff oder Luft für das gesteckte Versuchsziel wegen schwer kontroillerbarer — auf jeden Fall störender — chemischer Begleitprozesse nicht geeignet. Wir sind daher andere Wege gegangen. Es ist uns gelungen, aus den heute bekannten und bewährten lichtelektrischen Kathodenarten einige heraus zu finden, die im Gebiet der normalen Glimmentladung betrieben werden dürfen, ohne daß hierbei die lichtelektrischen Eigenschaften der Kathodenoberflächen durch das Ionenbombardement meßbar verändert werden. Dabei wurde nur Argon als Füllgas verwendet. Als besonders geeignet erwies sich die Kathode mit dem Strukturschema [Ag] — KH, K — K. Hier bedeuten [Ag] das Trägermetall; KH, K eine dünne noch sichtbare Kaliumhydrid-Zwischenschicht mit atomaren Einlagerungen von Kalium, K eine feindisperse, möglicherweise atomare, adsorbierte Kaliumschicht. Wir konnten bereits mitteilen[5], bis zu welchen Entladungsstromdichten solche Kathoden belastet werden dürfen, ohne daß störende Ermüdungserscheinungen auftreten. In Anwendung dieser Erkenntnisse ist es uns möglich geworden, quantitative Gesetzmäßigkeiten über die Brennspannungsabsenkung der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung aufzustellen[6]. Für unsere Untersuchungen haben wir die Schaltung nach Fig. 2 benutzt. Bei der Messung der Brennspannung werden hohe Anforderungen

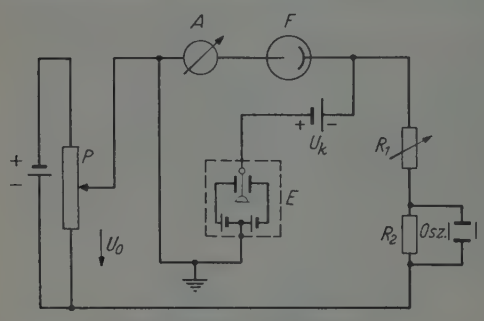


Fig. 2. Schaltung zur Messung der Brennspannungsabsenkung durch Kathodenbestrahlung.

[5] KLUGE, W., u. A. SCHULZ: Z. angew. Phys. **6**, 364 (1954). — KLUGE, W., u. A. SCHULZ: Phys. Verh. **5**, 162 (1954).

[6] KLUGE, W., u. A. SCHULZ: Naturwiss. **42**, 40 (1955).

an Genauigkeit gestellt. Es ist erforderlich, bei Brennspannungen, die etwa 100 V betragen, Erniedrigungen von 1 V mit einer Genauigkeit von 5% festzustellen. Diese Forderung ließ sich nur durch Anwendung einer Kompensationsmethode erfüllen.

Der Hauptteil der Brennspannung wird hierbei durch die Spannung U_k kompensiert, die so hoch gewählt wird, daß am Elektrometer E nur noch maximal eine Spannung von 20 V liegen kann. Mit E werden also nur Brennspannungsabsenkungen gemessen, nicht aber die Brennspannung U_n ohne Bestrahlung. Die Messung der Fremdstromdichte j_0 erfolgte bei einer Elektrodenspannung unterhalb der Ionisierungsspannung des Füllgases. Unsere Untersuchungen haben wir an Entladungsgefäßen F durchgeführt, die mit den bereits erwähnten Kathoden des Typs [Ag] — KH, K — K versehen und mit Argon von etwa 0,1 Torr gefüllt waren. Normalerweise werden solche Gefäße als gasgefüllte Photozellen benutzt. Zur Bestrahlung der Kathode wurde unzerlegtes Licht einer Wolfram-Glühlampe verwendet. Ein im Entladungskreis liegender Kathodenstrahl-Oszillograph (Osz) diente zur Feststellung möglicher Intermittenzen der Glimmentladung.

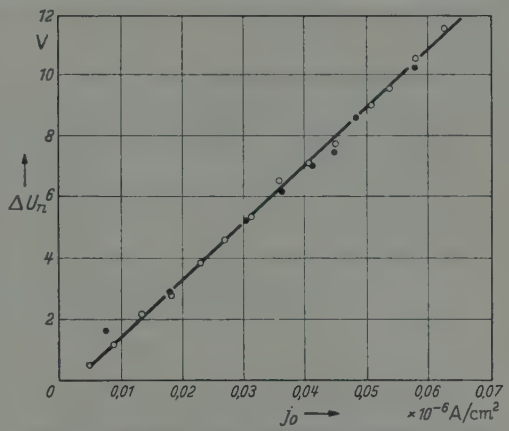


Fig. 3. Abhängigkeit der Brennspannungsabsenkung ΔU_n von der durch Bestrahlung geweckten Fremdstromdickte j_0. (● ● ● Meßreihe 1; o o o Meßreihe 2).

In Fig. 3 zeigen wir ein Beispiel für das Ergebnis solcher Messungen. Man erkennt, daß die Absenkung der Brennspannung ΔU_n in dem von uns überstrichenen Intensitätsbereich der Bestrahlung proportional zur Fremdstromdichte j_0 erfolgt. Wir glauben, daß die aufgefundene Proportionalität auch in weiteren Intensitätsbereichen gilt. Die Reproduzierbarkeit solcher Messungen ist durchaus befriedigend, wie eine zweite Meßreihe zeigt, die am gleichen Entladungsgefäß nach Ablauf von drei Tagen erhalten wurde.

Es ist üblich[7,8,9], den normalen Kathodenfall U_{kn} durch die Beziehung

$$U_{kn} = A\,\Phi_a \tag{2}$$

[7] Güntherschulze, A.: Z. Physik **24**, 52 (1924).

[8] Knoll, M., F. Ollendorf u. R. Rompe: Gasentladungstabellen, S. 126. Berlin 1935.

[9] Barth, G.: Ann. Phys. **5**, 253 (1929).

darzustellen. Hierbei bedeuten Φ_a das Elektronenaustrittspotential und A eine Konstante, deren Größe von der Ionisierungsspannung des Füllgases abhängt. Wir können an Hand unserer Messungen zeigen, daß obiges Gesetz (2) auf die verfeinerte Form

$$U_{kn} = A \cdot \Phi_a - B \cdot j_0 \tag{3}$$

gebracht werden kann, wobei j_0 die Fremdstromdichte und B eine Konstante ist. Wir unterstellen hierbei, daß sich der normale Kathodenfall U_{kn} von der Brennspannung U_n nur wenig unterscheidet, d.h., daß der Anodenfall sehr klein gegen den Kathodenfall ist.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die Brennspannung der normalen Glimmentladung genau so wie ihre Zündspannung durch Kathodenbestrahlung mit Licht abgesenkt werden kann, wobei zwischen Brennspannungsabsenkung und Fremdstromdichte ein linearer Zusammenhang besteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Prof. Dr. W. Kluge und Dipl.-Ing. A. Schulz,
Stuttgart, Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule.

10/27/55

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND 2. HEFT
MIT 98 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 12. SEPTEMBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 24 40.

Inhalt.

Seite

MÜLLER, H., und G. LEIBFRIED, Die Oberflächenerscheinungen auf gedehnten Aluminium-Einkristallen in ihrer Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. Mit 25 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 87

SCHIRMER, H., Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit eines Plasmas. (Eingegangen am 15. Juni 1955) 116

HAXEL, O., und G. SCHUMANN, Selbstreinigung der Atmosphäre. (Eingegangen am 11. Juli 1955) 127

HEINZE, D., und CHR. SCHMELZER, Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. I. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1955) 133

HEINZE, D., und CHR. SCHMELZER, Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. II. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1955) 145

AGARWAL, B. K., Pressure of the absorbing gas for optimum X-ray absorption rise. (Eingegangen am 21. März 1955) 161

BRENIG, W., Kopplungskräfte zwischen Metallatomen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 163

GÖTZBERGER, A., Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten. Mit 31 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Juni 1955) 182

BORN, M., und D. J. HOOTON, Statistische Dynamik mehrfach periodischer Systeme. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 201

HITTMAIR, O., Die Matrixformulierung des (d, p)-Wirkungsquerschnitts. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 219

YAMADA, O., Irreversible magnetische Nachwirkung und deren Einfluß auf den Verlauf der Magnetisierungskurve. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 225

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 87—115 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen.

Die Oberflächenerscheinungen auf gedehnten Aluminium-Einkristallen in ihrer Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit *.

Von

H. Müller und G. Leibfried.

Mit 25 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. Juni 1955.)

Al-Einkristalle gleicher Orientierung werden bei Raumtemperatur verschieden schnell um 12% gedehnt (Dehnzeiten $2 \cdot 10^{-4}$ sec bis 3 Tage). Die Abhängigkeit des Gleitlinienbildes von der Dehngeschwindigkeit wird licht- und elektronenmikroskopisch untersucht.

Mit der Dehngeschwindigkeit steigt im beobachteten Bereich die Dichte der Gleitbänder auf das Doppelte, die Breite nimmt bis zu Dehngeschwindigkeiten von etwa 10^{-3}/sec stark, bei höheren Dehngeschwindigkeiten nur noch schwach ab, während die Länge der Gleitbänder unterhalb einer Dehngeschwindigkeit von 100/sec schwach, darüber stark abnimmt. Aus der gemessenen Häufigkeitsverteilung der Gleitbandabstände ergibt sich, daß, unabhängig von der Dehngeschwindigkeit, Abstände von etwa 1,5 μ bevorzugt auftreten. Dies läßt sich aus dem Spannungsfeld einer verfestigten Gleitebene verstehen. Die Dichte von Knickbändern und Striemen nimmt bei schneller Dehnung mit der Dehngeschwindigkeit stark zu.

Nach Dehnung in flüssiger Luft sind die Gleitbänder kürzer, dichter und schmaler als nach Dehnung bei Raumtemperatur. Striemen und Knickbänder sind in diesem Fall um etwa einen Faktor 10 dichter als bei Raumtemperatur.

An Hand eines im Anhang beschriebenen Modells werden aus den Oberflächenerscheinungen Schlüsse auf den Verformungszustand des Kristallinneren gezogen. Das Auftreten einer für die Gleitbandlänge und die Dichte der Knickbänder kritischen Dehngeschwindigkeit wird diskutiert. Für die Laufgeschwindigkeit der Versetzungen bei schneller Dehnung wird eine untere Grenze von 20 m/sec abgeschätzt.

I. Einleitung.

Auf der Oberfläche von Einkristallen erscheinen bei plastischer Verformung Gleitlinien, die als Spuren einer Gleitung in kristallographisch festliegenden Ebenen und Richtungen gedeutet werden [*16*]. Die Einzelheiten dieser Erscheinung sind in den letzten Jahren besonders an Aluminium licht- und elektronenmikroskopisch näher untersucht worden **.

Für Aluminium ergibt sich nach Wilsdorf [*20*] folgendes Bild. Bei kleinen Verformungen im Zugversuch (Dehnung $\varepsilon < 2\%$) erscheinen auf der Oberfläche Stufen

* Auszugsweise vorgetragen auf der 3. Diskussionstagung über Metallplastizität vom 7. bis 10. Oktober 1954 in Stuttgart.

** Zusammenfassung der Ergebnisse bis 1951 bei Brown [*2*], bis 1954 bei Haasen und Leibfried [*8*].

von 10 bis 20 Å Höhe, 3 bis 20 μ Länge und 500 Å mittlerem Abstand *(Elementarstruktur)*, die Schnitte von {111}-Ebenen mit der Oberfläche darstellen. Bei größeren Verformungen kommen parallel zu dieser Elementarstruktur grobe Oberflächenstufen von 100 bis 800 Å Höhe hinzu, die zu *Gleitbändern* gebündelt sind. Jedes Gleitband besteht aus einfachen Gleitstufen von 200 bis 800 Å Abstand, deren Zahl (5 bis 100) mit der Spannung zunimmt. Die Schichten zwischen zwei einfachen Gleitstufen werden als Lamellen bezeichnet. Die Länge der Gleitbänder schwankt zwischen 20 μ und Probendicke, ihr Abstand hängt von der Dehnung ab und schwankt nach 10% Dehnung zwischen 1 μ und 20 μ.

Bei Einkristallen tritt in den einfachsten Fällen nur ein Gleitsystem allein auf. Davon gibt es Abweichungen wie z. B. das Auftreten mehrerer Gleitsysteme, insbesondere in Striemen [*9*], [*4*], [*17*]. Eine weitere Besonderheit im Gleitlinienbild sind die Knickbänder [*3*].

Die beschriebenen Oberflächenerscheinungen lassen sich durch ein Modell der plastischen Verformung [*13*] deuten, dessen für diese Arbeit wesentliche Züge im folgenden zusammengestellt sind:

1. Die Oberflächenerscheinungen geben ein ungefähr zutreffendes Bild* von der im Kristallinneren abgelaufenen Gleitung.

2. Der zugrunde liegende physikalische Vorgang ist die Erzeugung, Bewegung und Vernichtung von Versetzungen.

3. Im Anfangsstadium der Verformung laufen in Quellen erzeugte Versetzungsringe unter dem Einfluß der äußeren Spannungen bis an Hindernisse und werden dort aufgestaut. Je ein Versetzungsring vermittelt in der von ihm überstrichenen Fläche eine Gleitung um einen elementaren Gleitschritt (Burgers-Vektor). Die so geglittenen Bereiche sind von der Größenordnung 10 μ. Dieses Anfangsstadium, die „homogene Gleitung", ist sichtbar in der Elementarstruktur.

4. Bei günstiger Anordnung mehrerer Quellen in einer Ebene können die Zwischengebiete unter Versetzungsvernichtung überbrückt werden, was eine Gleitung um etwa 50 bis 200 Gleitschritte bewirkt (Durchschlag der Gleitung in einer Ebene, an der Oberfläche sichtbar in einer einzelnen Gleitstufe).

5. Aus einer betätigten Gleitebene können (durch thermische Aktivierung) neue Gleitebenen in einigen 100 Å Abstand hervorgehen (Lamellenbildung, sichtbar in Gleitbändern mit mehreren Einzelstufen).

Zur Prüfung und zum weiteren Ausbau des Modells sind genaue Kenntnisse über die Oberflächenstruktur und den zeitlichen Verlauf ihrer Ausbildung unter möglichst gut definierten Verformungsbedingungen erwünscht. Deshalb werden zunächst Einkristalle aus möglichst reinen Metallen im Zugversuch untersucht.

Kinematographische Beobachtungen [*1*], [*5*] des zeitlichen Verlaufes der Dehnung haben ergeben, daß die Bildung eines Gleitbandes (bei stufenweiser Belastung um 40 bis 160 p/mm²) 0,1 bis 2 sec dauert.

Ein indirekter Weg, etwas über den zeitlichen Ablauf zu erfahren, ist der, Gleitbänder auf verschieden schnell gedehnten Einkristallen zu untersuchen. Dieser Weg ist auch bei Schlagdehnungen gangbar, bei denen die Kinematographie praktisch nicht anwendbar ist. Man kann so z. B. eine untere Grenze für die Geschwindigkeit des Gleitvorganges ermitteln. In dieser Richtung sind bisher nur Ansätze vorhanden [*6*], [*15*]. Erwünscht sind Angaben über Länge, Höhe und Abstände der Gleitbänder und Lamellen in Abhängigkeit von Dehngeschwindigkeit und Temperatur in einem möglichst großen Geschwindigkeitsbereich.

* Wie weit das der Fall ist, wird von Brown [*2*], S. 439—443 eingehend diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wird bei Raumtemperatur die Abhängigkeit der Oberflächenerscheinungen von der Dehngeschwindigkeit in einem großen Geschwindigkeitsbereich ($5 \cdot 10^{-7}$/sec bis 500/sec) untersucht und die Ergebnisse werden für eine große Zahl von Gleitbändern statistisch ausgewertet. Außerdem liegt eine Vergleichsmeßreihe bei 90° K vor.

Eine schnelle Dehnung unterscheidet sich von einer langsameren im Sinne des oben genannten Modells in zweifacher Weise:

1. Der verformte Zustand wird in kürzerer Zeit hergestellt. Das bedeutet, daß die thermische Bewegung für kürzere Zeit einwirkt und daß träge verlaufende Vorgänge in einem früheren Stadium abgebrochen werden.

2. Der verformte Zustand wird unter größerer Spannung hergestellt. Die Gesamtheit der betätigten Quellen ist, ebenso wie die Gesamtheit der nicht überwundenen Hindernisse eine andere. Es ist ein anderer Verformungszustand zu erwarten.

Wegen des unter 1. genannten Unterschiedes hat in manchen Fällen, nämlich soweit es sich bei der Verformung um thermisch aktiviert ablaufende Vorgänge handelt, eine Änderung der Verformungsgeschwindigkeit auf den erreichten Verformungszustand die gleiche Wirkung wie eine entsprechende Änderung der Verformungstemperatur. In diesem Sinne kann man von einer Äquivalenz zwischen Temperatur- und Geschwindigkeitsänderungen sprechen. Es ist aber nur bezüglich einzelner Teilvorgänge möglich, etwa Versuche bei großen Verformungsgeschwindigkeiten und tiefen Temperaturen durch solche bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten und hohen Temperaturen zu ersetzen [*21*]. Von einer solchen Möglichkeit wird in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht, weil der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Gesamtheit der Vorgänge bei der Verformung untersucht werden soll.

2. Vorbereitung und Dehnung der Kristalle.

Die Einkristalle wurden aus 1,5 mm-Draht von 99,99% Al durch Rekristallisation nach kritischer Dehnung hergestellt*.

20 bis 30 cm lange Einkristalle wurden in 4 bis 7 Stücke gleicher Orientierung der Drahtachse unterteilt und elektrolytisch poliert (Bad: 2 Volumenteile CH_3OH auf 1 Volumenteil konzentrierter HNO_3). Die aus Drehkristallaufnahmen ermittelte Orientierung der benutzten Kristalle ist in Fig. 1 angegeben. Um möglichst Einfachgleitung zu erhalten, wurden Orientierungen aus der Mitte des Orientierungsdreiecks ausgewählt.

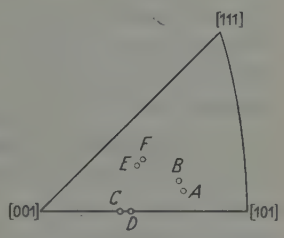


Fig. 1. Orientierung der Zugachse der untersuchten Einkristalle.

Die Proben je einer Serie gleicher Orientierung wurden bei Raumtemperatur bis zur gleichen Enddehnung (~12%) mit verschiedener, aber bei einer Probe möglichst konstanter Dehngeschwindigkeit gedehnt und anschließend sofort entlastet. Zur groben Orientierung über den Temperatureinfluß auf die Oberflächenerscheinungen wurde eine Serie (*E*)

* Es handelt sich um das gleiche Material, das in den Arbeiten von Lange [*11*] und Staubwasser [*19*] benutzt wurde.

(bis auf eine Vergleichsdehnung bei Raumtemperatur) bei der Temperatur der flüssigen Luft verformt.

Die Enddehnung wurde dadurch bestimmt, daß der Abstand zwischen je 10 Tuschemarken von etwa 1 mm Abstand (Fig. 2) vor und nach der Dehnung unter dem Mikroskop gemessen wurde. Der mittlere Meßfehler betrug 0,2 bis 0,4% Dehnung.

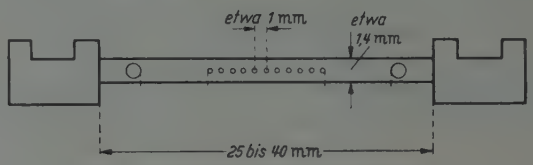


Fig. 2. Form und Abmessung der Proben.

Die angewandten Dehngeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}$ überdecken den Bereich von $5 \cdot 10^{-7}$/sec bis $5 \cdot 10^{2}$/sec (Fig. 3).

Die Grenzen des Geschwindigkeitsbereichs sind nach unten durch den Zeitbedarf (etwa 3 Tage), nach oben durch die Leistungsfähigkeit des benutzten Schlagdehnapparates gegeben.

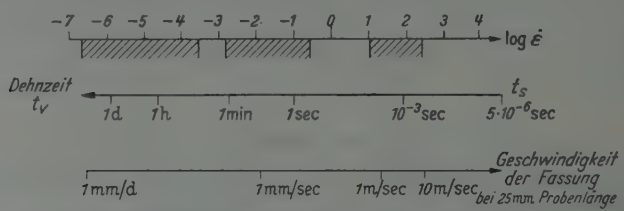


Fig. 3. Oben: Bereich der angewandten Dehngeschwindigkeiten (schraffiert). Mitte: Zugehörige Dehnzeiten für 10% Dehnung. t_s ist die Laufzeit des Schalls durch die Probe (Probenlänge 25 mm). Unten: Geschwindigkeit des bewegten gegenüber dem ruhenden Probenende bei 25 mm Probenlänge.

Eine grundsätzliche Geschwindigkeitsgrenze nach oben ist dadurch gegeben, daß eine homogene Dehnung nicht möglich ist, wenn die Verformungszeit t_v vergleichbar mit der Laufzeit t_s des Schalls durch die Probe ist. Verlangt man $t_v/t_s > 10$, so muß $\dot{\varepsilon} < \varepsilon \frac{500\,\mathrm{m/sec}}{l}$ sein. In unserem Falle ist die kleinste Dehnzeit etwa $40 t_s$.

Die schnellen Dehnungen ($\dot{\varepsilon} > 10$/sec) wurden mit einem Schlagdehnapparat durchgeführt. Durch eine Registriervorrichtung wurde der zeitliche Ablauf des Dehnvorgangs aufgezeichnet. Es zeigte sich, daß in keinem Fall die Dehngeschwindigkeit sich während der Dehnung um mehr als 20% geändert hatte.

3. Beobachtung der Gleitbänder.

Von jeder Probe wurde ein Streifen längs des Scheitels der Gleitellipsen von 3 bis 7 mm Länge bei Dunkelfeldbeleuchtung und von einigen Proben ein Streifen von 0,7 mm Breite um den Kristall herum bei Hellfeldbeleuchtung photographiert (s. Fig. 6). Nur der allgemeine

Überblick über die Probe wurde durch direkte mikroskopische Beobachtung gewonnen. Zugunsten eines großen Bildfeldes und genügender Tiefenschärfe wurde auf großes Auflösungsvermögen verzichtet (Auflösungsvermögen etwa 0,8 μ).

Feinere Einzelheiten wurden unabhängig davon auf elektromikroskopischen Photographien (1200mal und 10000mal) von Siliziumoxydabdrücken [*20*] der Oberfläche untersucht. Um den Kontrast zu erhöhen, wurden die Abdrücke mit Wolframoxyd unter 20° bis 25° schräg bedampft. Von jeder Probe standen Abdrücke von 0,3 bis 1 mm langen Oberflächenstreifen am Scheitel der Gleitellipsen zur Verfügung*.

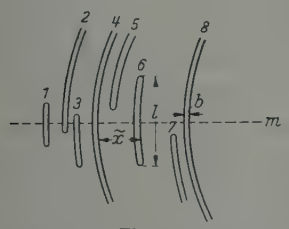


Fig. 4.

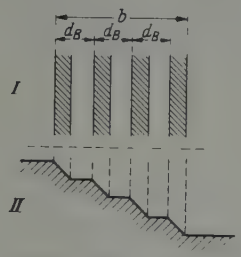


Fig. 5.

Fig. 4. Zur Definition der Meßgrößen. 1 bis 8 Gleitbänder, *m* gedachte Bezugslinie.

Fig. 5. Zur Definition der Gleitbandbreite *b* und der Identitätsperiode d_B. Aufsicht auf einen Gleitband (*I*) und Deutung des Oberflächenbildes im Schnitt senkrecht zur Oberfläche (*II*).

Lichtmikroskopische Filme und elektronenmikroskopische Platten wurden bei 10facher Nachvergrößerung vermessen.

Folgende Größen wurden auf den Scheitelaufnahmen gemessen, bzw. geschätzt (Fig. 4).

1. Lichtmikroskop:

a) Abstände $\tilde{x}$ zwischen zwei benachbarten Gleitbändern.

b) Gleitbanddichte $\tilde{\sigma}$ am Scheitel [Zahl der Gleitbänder, die die Gerade *m* (Fig. 4) schneiden, pro Längeneinheit auf der Geraden *m*].

c) Intensität der Linien in vier Größenklassen (geschätzt).

d) Länge *l* der Gleitbänder.

2. Elektronenmikroskop:

a) Abstände $\tilde{x}$.

b) Gleitbanddichte $\tilde{\sigma}$.

c) Breite der Gleitbänder *b* (Fig. 4 und 5).

d) Identitätsperiode d_B (Fig. 5).

Gleitbänder, die eine feste Bezugsgerade *m* nicht schneiden (z.B. *5* und *7* in Fig. 4), wurden nicht berücksichtigt.

---

* An dieser Stelle sei Herrn Peter Klose für die Herstellung der Oberflächenabdrücke und der elektronenmikroskopischen Aufnahmen gedankt.

Die lichtmikroskopischen Photographien der Seitenflächen wurden bei 200facher Gesamtvergrößerung auf die Länge von Gleitbändern hin ausgewertet.

An den gedehnten Proben wurde der Winkel φ zwischen der Ebenenschar der Gleitellipsen (Gleitebenen) und der Probenachse gemessen. Er ist identisch mit dem Winkel zwischen Gleitebene und Oberfläche am Scheitel. Aus der röntgenographisch ermittelten Orientierung der Probenachse (Fig. 1) wurde der Winkel φ_0 zwischen der Gleitebene des Hauptgleitsystems {111} und der Probenachse vor der Dehnung ermittelt.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß die Probenoberfläche mit einer porösen Schicht (Oxydhaut) bedeckt ist, deren Dicke sich aus der Schattenbreite an aufgerissenen Stellen auf etwa 200 Å schätzen läßt. Es muß daher bezweifelt werden, daß die Feinstruktur der Gleitbänder in allen Fällen auf der Oberfläche der Oxydhaut richtig wiedergegeben ist. Auch über die Elementarstruktur sind daher keine sicheren Aussagen zu erhalten.

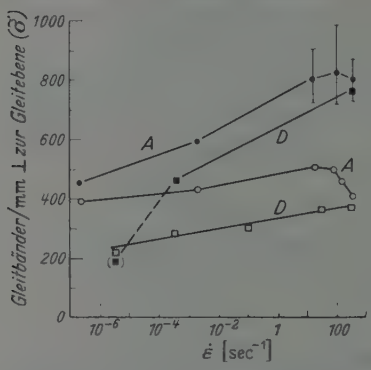


Fig. 6. Lichtmikroskopisch (□, ○) und elektronenmikroskopisch (■, ●) bestimmte Gleitpaketdichten $\sigma = \tilde{\sigma}/\sin\varphi$, wobei $\tilde{\sigma}$ die gemessenen Gleitbanddichten sind, nach 12% Dehnung in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. Für Serie A und D wurde $\varphi_0 = 42°$, $\varphi = 49°$ gemessen.

4. Ergebnisse.

a) Gleitbanddichte.

Die Gleitbanddichte wird auf lichtmikroskopischen Bildern auf den ersten Blick meist falsch beurteilt, weil nur die starken Gleitbänder ins Auge fallen. Sie nimmt mit abnehmender Dehngeschwindigkeit weniger schnell ab, als es auf den ersten Blick scheint.

Fig. 6 zeigt die gemessene Gleitbanddichte* in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit**.

Den gemessenen Dichten (400 bis 800/mm) entspricht nach Gl. (13) Anhang 1 eine mittlere Gleitstrecke pro Band von 0,5 bis 0,2 μ ($a = 0{,}24$, Annahme $a_B = 0{,}20$).

* Die angegebenen Dichten bedeuten Zahl der Gleitbänder pro Längeneinheit senkrecht zur Gleitebene, d.h., die auf der Oberfläche gemessenen Dichten $\tilde{\sigma}$ sind entsprechend dem Winkel φ zwischen Gleitebene und Oberfläche umgerechnet auf „Gleitpaketdichten" σ (s. Fußnote S. 97) ($\sigma = \tilde{\sigma}/\sin\varphi$).

** Brown [2] findet bei 4% Dehnung mit 100/sec eine Zunahme der Gleitbänder gegenüber der mittleren Dehnung um einen Faktor 10 (von 100/mm auf 700 bis 2000/mm). Diese Dichten sind also höher als die von uns für 12% Dehnung gemessenen, sie sind allerdings aus nur wenigen Bildern gewonnen worden.

Auffällig ist der mit der Dehngeschwindigkeit zunehmende Unterschied zwischen den lichtmikroskopisch und den elektronenmikroskopisch ermittelten Werten. Ein Vergleich mit der Abstandsverteilung (s. unten) bestätigt, daß die elektronenmikroskopischen Messungen die zuverlässigeren Werte ergeben, im Lichtmikroskop dagegen, besonders bei großen Gleitbanddichten, wegen des zu geringen Auflösungsvermögens oft zwei dicht benachbarte Gleitbänder als *ein* Gleitband erscheinen. Ein geringerer Teil des Unterschieds ist dadurch zu erklären, daß einige der besonders bei schneller Dehnung auftretenden feinen Gleitbänder im Lichtmikroskop wegen zu geringer Intensität nicht gesehen werden.

Für die Gleitbanddichte bei 90° K wurden elektronenmikroskopisch nur zwei Werte (je 50 Gleitbänder) gemessen: 1000/mm ($\dot{\varepsilon} = 3 \cdot 10^{3}$/sec) und 1400/mm ($\dot{\varepsilon} = 500$/sec). Wir finden also übereinstimmend mit Brown [2] bei 90° K etwa doppelt so große Gleitbanddichten wie bei Raumtemperatur.

b) Breite der Gleitbänder.

Vergleicht man die Oberflächenbilder verschieden schnell gedehnter Aluminium-Einkristalle, so erkennt man schon ohne Messung deutlich, daß die Gleitbänder mit zunehmender Dehngeschwindigkeit feiner und kürzer werden (Fig. 7a und b). Die nachfolgend angegebenen Ergebnisse der Breiten- und Längenmessungen an Gleitbändern geben Einzelheiten dieser Abhängigkeit wieder.

Die aus etwa je 50 Gleitbändern ermittelte Verteilung der Gleitbandbreite ist in Fig. 8, die mittlere Gleitbandbreite in Fig. 9 dargestellt. Die maximale Breite beträgt jeweils das zwei- bis vierfache des Mittelwertes.

Auf den bei 90° K gedehnten Kristallen bestehen nach Dehngeschwindigkeiten von 200/sec und 400/sec die Gleitlinien nur aus einer oder zwei einzelnen Gleitstufen. Die mittlere Gleitbandbreite läßt sich daher nur sehr ungenau bestimmen. Sie liegt jedenfalls unter 0,1 μ.

Die für jeden Kristall aus je 10 bis 20 Einzelmessungen gemittelten Werte für die Identitätsperiode d_B (Fig. 5) liegen ohne eindeutigen Gang mit $\dot{\varepsilon}$ zwischen 370 Å und 630 Å (Mittelwert 400 Å) bei Raumtemperatur und zwischen 570 Å und 830 Å (Mittelwert 700 Å) nach Dehnung in flüssiger Luft. Die Messungen sind aus den auf S. 92 genannten Gründen unsicher*.

Auf dem rechten Maßstab der Fig. 9 ist die zu den entsprechenden mittleren Gleitbandbreiten gehörige Zahl der Gleitstufen pro Band (bei einer Identitätsperiode von 500 Å) aufgetragen.

* Brown [2] findet dagegen (an wenigen Einzelmessungen), daß die Gleitstrecke pro Lamelle bei einer Dehngeschwindigkeit von 100/sec weniger als halb so groß ist wie bei mittlerer Dehngeschwindigkeit.

Der Beitrag, den Gleitbänder verschiedener Breite zur Abgleitung liefern, wurde nach Tabelle 2, Anhang 1, berechnet. Es ergibt sich, daß schmale Gleitbänder ($b < 0{,}2\,\mu$) nur wenig zur Abgleitung beitragen,

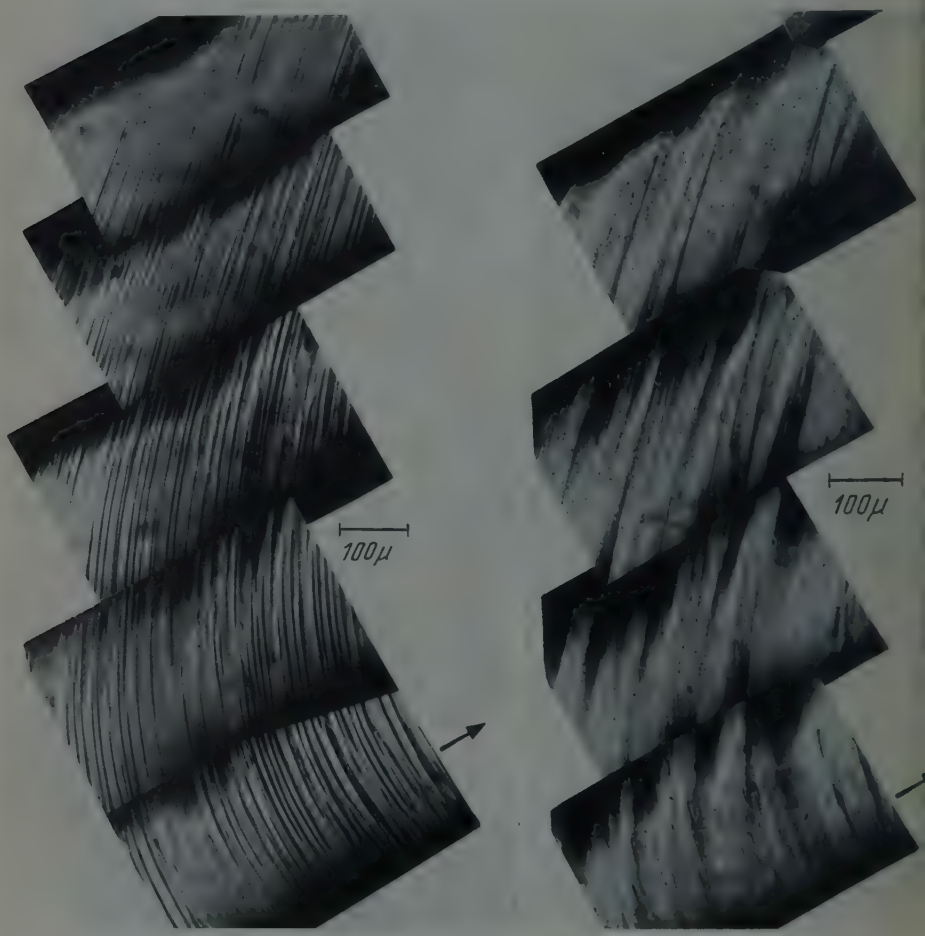


Fig. 7 a u. b. Gleitlinienbild nach 12% Dehnung. Die Bilder stellen 1/4 des Probeumfangs dar, die Blickrichtung ist also zwischen unterem und oberem Bildrand um 90° geschwenkt. Der Scheitel der Gleitellipsen ist durch einen Pfeil markiert. Auf beiden Bildern ist am oberen Rand ein zweites Gleitsystem in den Striemen schwach zu erkennen. a Langsame Dehnung ($\dot{\varepsilon} = 10^{-6}$ sec): Wenige grobe Gleitlinien, zum Teil um den Kristall herum zu verfolgen. Nur ein Striemen im Blickfeld. b Schnelle Dehnung ($\dot{\varepsilon}$ 500 sec): Viele feine und kurze Gleitlinien, starke Wellung der Oberfläche in den Striemen. Vier Striemen im Blickfeld.

obgleich sie am häufigsten vorkommen. Etwa 60% der Abgleitung liefern: *Bei sehr langsamer Dehnung* ($5 \cdot 10^{-4}$/sec) Gleitbänder der Breite 1 bis 2 μ, *bei mittleren und hohen Dehngeschwindigkeiten* Gleitbänder der Breite 0,3 bis 0,7 μ.

Nach der Vorstellung, daß mit zunehmender Dehngeschwindigkeit die Gleitung sich auf mehr, dafür aber feinere Gleitbänder verteilt,

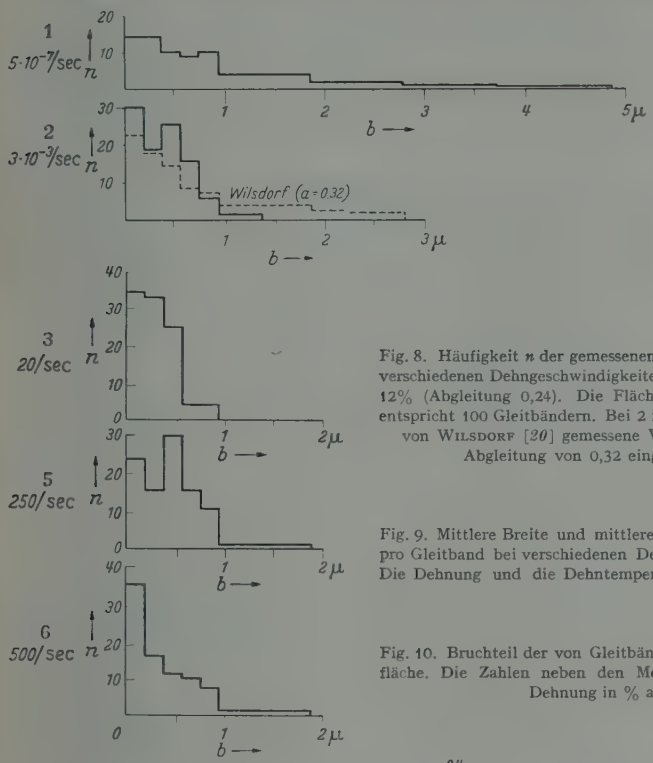


Fig. 8.

Fig. 8. Häufigkeit n der gemessenen Gleitbandbreiten bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten. Serie A, Dehnung 12% (Abgleitung 0,24). Die Fläche unter jeder Kurve entspricht 100 Gleitbändern. Bei 2 ist zum Vergleich eine von Wilsdorf [20] gemessene Verteilung für eine Abgleitung von 0,32 eingezeichnet.

Fig. 9. Mittlere Breite und mittlere Zahl der Gleitstufen pro Gleitband bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten. Die Dehnung und die Dehntemperatur sind angegeben.

Fig. 10. Bruchteil der von Gleitbändern bedeckten Oberfläche. Die Zahlen neben den Meßpunkten geben die Dehnung in % an.

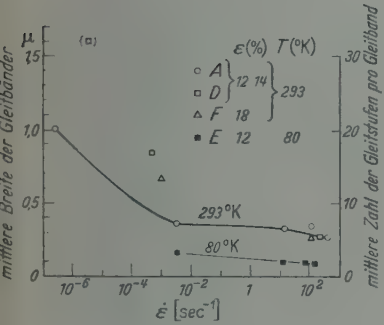


Fig. 9.

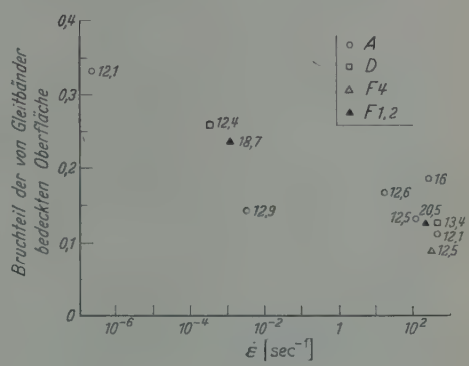


Fig. 10.

sollte das Produkt aus Gleitbanddichte und mittlerer Gleitbandbreite bei gleicher Dehnung unabhängig von der Dehngeschwindigkeit sein. Da die auf der Oberfläche gemessene Gleitbanddichte und die mittlere

Gleitbandbreite in der Nähe des Scheitels nicht vom Ort abhängen*, stellt ihr Produkt den Bruchteil der von Gleitbändern bedeckten Oberfläche dar. Die gemessenen Werte für dieses Produkt zeigen aber einen deutlichen Gang mit der Dehngeschwindigkeit (Fig. 10). Die zunehmende Feinheit der Gleitbänder wird bei hohen Dehngeschwindigkeiten nicht ganz durch die zunehmende Gleitbanddichte ausgeglichen. Eine Deutung dieser Beobachtung wird in der Diskussion der Ergebnisse vorgeschlagen.

c) Länge der Gleitbänder.

Für die Längenmessung wurden nur lichtmikroskopische Aufnahmen benutzt, da elektronenmikroskopische Bilder wegen des kleinen Bildfeldes (70 μ) dazu ungeeignet sind. Wie auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen festgestellt wurde, enden in den meisten Fällen die Lamellen eines Gleitbandes gemeinsam auf einer Strecke von weniger als 10 μ.

Die Gleitbandlängen wurden am Scheitel der Gleitellipsen und an der Seite gemessen und verglichen. Es ergab sich, daß bei allen Dehngeschwindigkeiten die Gleitbänder am Scheitel (Gleitrichtung nahezu senkrecht zum Gleitband) etwa halb so lang sind wie an der Seite [Gleitrichtung nahezu parallel zum Gleitband (Tabelle 1)].

Tabelle 1. *Übersicht über die größten an der Seite gemessenen Gleitbandlängen.*

Kristall	Dehngeschwindigkeit (sec^{-1})	Etwa 20% der Gleitbänder sind länger als	Etwa 5% der Gleitbänder sind länger als
A 1, D 1	$5 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$	0,5 mm	laufen von Scheitel zu Scheitel
A 2, D 2 bis 4	$5 \cdot 10^{-4}$ bis 20	0,2 mm	0,5 mm
D 5	500	0,2 mm	0,3 mm
A 5, A 6	250 bis 500	0,1 mm	0,2 mm

Genauer wurde dieses Längenverhältnis an Einkristallen quadratischen Querschnitts (3 mm dick)** zu 1:2 bis 1:2,6 bestimmt, bei denen die Gleitrichtung nahezu in einer der Oberflächen liegt (5 bis 7% Dehnung). Die längsten Gleitbänder waren in diesem Fall am „Scheitel" 300 μ, an der „Seite" 800 μ lang.

Aus den Längenmessungen am Scheitel wurde die Häufigkeitsverteilung der vorkommenden Längen bestimmt und nach 4 Breitenstufen aufgeschlüsselt. (Die Breiten wurden durch Vergleich der elektronenmikroskopisch bestimmten Breitenverteilung mit der lichtmikroskopisch ermittelten „Stärken"-Verteilung der Gleitbänder ermittelt). Bei allen Dehngeschwindigkeiten nimmt die häufigste Länge

* Das heißt, daß diese Meßwerte sich bei Parallelverschiebung der Bezugsgeraden *m* in Fig. 4 nicht ändern.

** Die Kristalle sind von P. Haasen für andere Untersuchungen hergestellt und gedehnt worden und wurden uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

mit der Breite zu, d.h. breite Gleitbänder sind im Mittel länger als schmale. Das zeigt für die kleinste und größte Dehngeschwindigkeit die Fig. 11.

Die Häufigkeit der Gleitpakete*, deren Größe in einem bestimmten Intervall liegt, ist in allen Fällen für die kleinsten Flächen am größten. (Die Breite — senkrecht zur Gleitrichtung gemessen — von 60% aller Flächen liegt unter 20 μ.)

Der Beitrag der Gleitflächenpakete verschiedener Größe zur Abgleitung (nach Tabelle 2, Anhang 1 berechnet) ist für die extremen

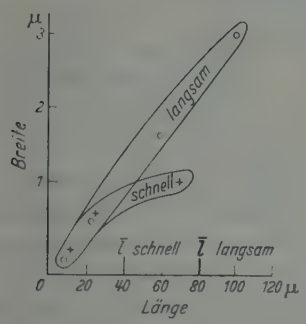


Fig. 11.

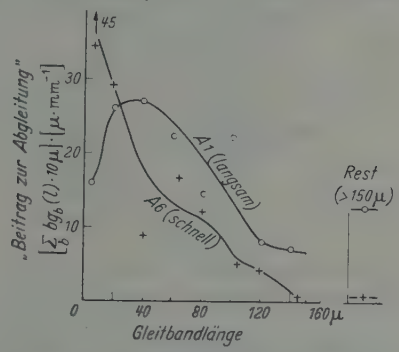


Fig. 12.

Fig. 11. Korrelation zwischen Länge und Breite der Gleitbänder. Die Meßpunkte geben die Länge an, die unter den Gleitbändern eines gegebenen Breitenintervalls am häufigsten vorkommen. Denkt man sich über der Länge—Breite-Ebene eine Häufigkeitsverteilung als Gebirge aufgetragen, so geben die hervorgehobenen Bereiche die Lage des Gebirgskammes an. Serie A, schnell: $\dot{\varepsilon} = 500$/sec; langsam $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-7}$/sec. $\bar{l}$ sind die mittleren Gleitbandlängen.

Fig. 12. Beitrag der Gleitbänder verschiedener Länge zur Gesamtabgleitung nach langsamer ($\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-7}$/sec) und schneller ($\dot{\varepsilon} = 500$/sec) Dehnung. Für die Gleitbänder, deren Länge 150 μ überschreitet, wurde nur der Gesamtbeitrag bestimmt. Zur Berechnung des Beitrags siehe Anhang 1, Tabelle 2.

Dehngeschwindigkeiten in Fig. 12 aufgetragen. Es ist bemerkenswert, daß selbst bei den langsam gedehnten Kristallen die Gleitbänder länger als 120 μ nur etwa 20% der Abgleitung enthalten, obgleich dort lange Gleitbänder von etwa 500 μ sehr ins Auge fallen.

Über die Längen am Scheitel gibt Fig. 13 Auskunft. Sehr auffallend ist der steile Abfall der mittleren Gleitbandlänge bei hohen Dehngeschwindigkeiten.

* Wir benutzen hier die in der Einleitung erwähnte Vorstellung, daß die Oberflächenerscheinungen ein Bild von der im Kristallinneren vorgegangenen Gleitung geben. Danach entspricht einer einzelnen Gleitstufe eine geglittene Fläche im Innern, einem Gleitband ein Gleitpaket aus mehreren geglittenen Flächen. Aus der Länge der Gleitbänder schließen wir auf den Flächeninhalt der Gleitpakete, aus der Breite auf die längs der Pakete durchlaufene Gleitstrecke und aus beiden zusammen auf den Beitrag, den ein Gleitpaket zur Abgleitung liefert. Die Gleitstrecke ist die Strecke, um die sich die Gitterteile beiderseits des Gleitpaketes während der Gleitung relativ zueinander in Gleitrichtung verschoben haben. Die dazu benutzten Beziehungen werden im Anhang 1 aus einem vereinfachten Modell abgeleitet.

Die mittlere Breite (senkrecht zur Gleitrichtung) der Gleitflächenpakete (nach Tabelle 2, Anhang 1 berechnet) zeigt den gleichen Verlauf mit der Dehngeschwindigkeit wie die Gleitbandlänge, ist aber wegen der Häufigkeit der kleinen Flächen um den Faktor 8 kleiner.

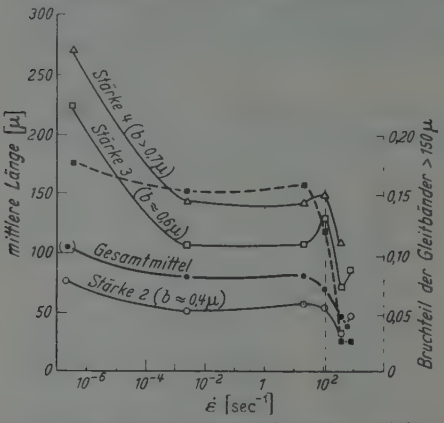


Fig. 13. Mittlere Länge der Gleitbänder, nach verschiedener Breite aufgeschlüsselt (Serie A). Auffallend ist die starke Abnahme der mittleren Länge oberhalb der hervorgehobenen kritischen Dehngeschwindigkeit $\dot{\varepsilon} = 100$/sec. Die gebrochene Linie gibt den Bruchteil der Gleitbänder an, deren Länge die Meßlänge (150 μ) überschreitet (rechter Maßstab). Die eingeklammerten Meßwerte sind unsicher, da die Längen über 150 μ nur grob geschätzt wurden (der Längenmeßbereich von 150 μ ist durch die Tiefenschärfe des Mikroskops gegeben).

Auf den bei 90° K gedehnten Kristallen sind die längsten Gleitbänder kürzer als auf den bei Raumtemperatur gedehnten (40 bis 50 μ gegenüber 100 bis 200 μ).

d) Häufigkeitsverteilung der Gleitbandabstände.

Bei 12% und bei 5% Dehnung wurde aus den am Scheitel lichtmikroskopsich gemessenen Gleitbandabständen die Häufigkeitsverteilung der Gleitpaketabstände* bestimmt. Diese stellt die Wahrscheinlichkeit $W(x)dx$ dafür dar, daß ein Abstand zwischen x und $x+dx$ gemessen wird (Fig. 14 und 15).

Für je eine Verteilungskurve wurden 800 bis 1000 Abstände gemessen. Zu einem Meßpunkt haben im Bereich II (Fig. 16) 50 bis 130, im Bereich III 10 bis 50 Abstände beigetragen.

Daneben wurden die elektronenmikroskopischen Messungen in gleicher Weise ausgewertet. Da hier jedoch für jede Verteilung nur 50 bis 100 Abstandsmessungen zur Verfügung standen, ist das Ergebnis starken statistischen Schwankungen unterworfen. Die gefundenen Werte sind in Fig. 14 eingetragen.

Hinsichtlich der Häufigkeit der Gleitebenenabstände lassen sich drei Abstandsbereiche unterscheiden:

Bereich I (0 bis 0,8 μ). Die gemessene Wahrscheinlichkeit $W(x)$ ist kleiner als die Wahrscheinlichkeit $W_0(x) = \frac{N}{L} e^{-\frac{N}{L}x}$, die nach Anhang 2 bei statistischer Verteilung mit gleicher Gleitbanddichte zu erwarten ist. Kleinere Abstände als 0,5 μ kommen nicht vor**.

* Nach der in der Fußnote S. 97 beschriebenen Vorstellung stellen die Gleitpaketabstände eine für die Beschreibung des Verformungszustandes physikalisch sinnvollere Größe dar als die Gleitbandabstände. Deshalb sind die gemessenen Gleitbandabstände $\tilde{x}$ durch Multiplikation mit $\sin\varphi$ auf Gleitpaketabstände x umgerechnet. (φ ist der Winkel zwischen Gleitebene und Oberfläche am Scheitel.)

** Diese Aussage ist aus elektronenmikroskopischen Messungen gewonnen worden. — Die elektronenmikroskopisch bestimmten Häufigkeiten liegen für Abstände

Bereich II (0,8 bis 3 μ). $W(x)$ ist größer als für die statistische Verteilung. Es gibt einen häufigsten Abstand x_h von 1,4 bis 1,6 μ, der nicht von der Dehngeschwindigkeit abhängt.

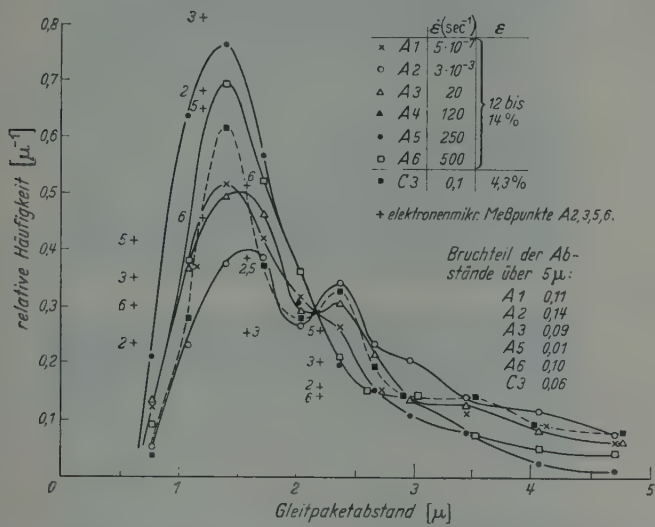


Fig. 14. Die lichtmikroskopisch gemessenen Häufigkeitsverteilungen der Abstände benachbarter Gleitpakete für verschiedene Dehngeschwindigkeiten. Zum Vergleich sind die elektronenmikroskopisch ermittelten Meßpunkte eingetragen. Die Gesamtfläche unter jeder Kurve ist 1.

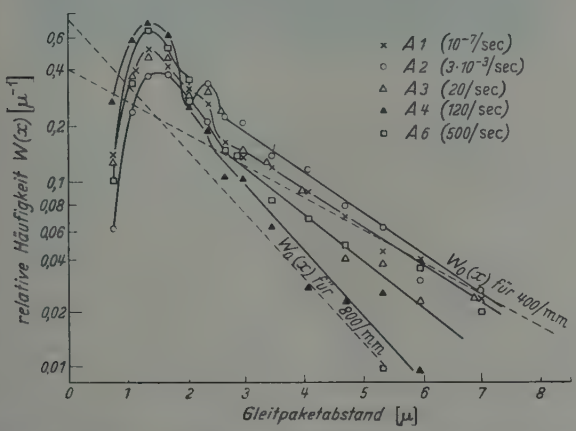


Fig. 15. Die gleichen Verteilungen wie in Fig. 14, in einfach logarithmischem Maßstab aufgetragen. Zum Vergleich sind die statistischen Verteilungen für die Gleitpaketdichten 400/mm (A 1) und 800/mm (A 4 bis A 6) eingetragen.

---

kleiner als 1 μ wesentlich höher als die lichtmikroskopisch bestimmten. Der Unterschied ist auf das mangelnde Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops zurückzuführen.

Ein weiteres, aber wesentlich weniger ausgeprägtes Maximum der Häufigkeiten tritt bei einem Abstand von 2,4 μ (1,6 x_h) auf. Bei großen Dehngeschwindigkeiten ist in diesem Abstand nur ein schwacher Buckel in der Verteilungskurve zu erkennen.

Die nach Gl. (21), Anhang 2 aus der Abweichung von der „statistischen" Verteilung berechnete „Begünstigung der Gleitbandbildung" nimmt bei etwa 1,6 μ ein Maximum an, das bei schneller Dehnung höher (etwa 1,5 μ) als bei langsamer Dehnung (0,5 bis 1 μ) ist.

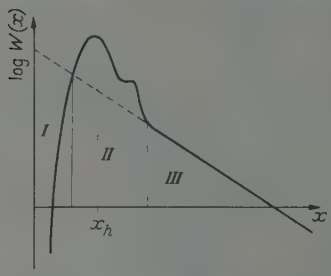


Fig. 16. Häufigkeitsverteilung der Abstände benachbarter Gleitpakete im einfach logarithmischen Maßstab (schematisch). Die zum Teil gestrichelte Gerade gibt die statistische Verteilung an.

Bereich III (Abstände größer als 3 μ). $W(x)$ fällt mit zunehmendem Abstand exponentiell ab. In Fig. 15 ist die in Anhang 2 berechnete Wahrscheinlichkeit $W_0(x)$ für die Gleitpaketdichten 400/mm bzw. 800/mm gestrichelt eingezeichnet. Diese Dichten sind elektronenmikroskopisch für die Kristalle A 1 bzw. A 4 und A 6 gemessen worden (vgl. Fig. 6). Man sieht in Fig. 15, daß die gemessenen Verteilungen für A 1 und A 4 im Bereich III recht gut mit den berechneten Werten übereinstimmen*, während für A 2, 3 und 6 die Übereinstimmung nicht so gut ist.

Die Häufigkeitsverteilungen bei den um 5% gedehnten Kristallen zeigen etwa den gleichen Verlauf wie die um 12% gedehnten Kristalle. Insbesondere ist der häufigste Abstand etwa der gleiche**.

e) Störungen des regelmäßigen Gleitlinienbildes.

Es wurden Striemen und Knickbänder untersucht. Außerhalb der Striemen wurde kein anderes als das Hauptgleitsystem beobachtet***.

---

* Bemerkenswert ist, daß die aus lichtmikroskopischen Messungen ermittelte Häufigkeitsverteilung so gut mit der elektronenmikroskopisch gemessenen Gleitbanddichte in Einklang steht, obgleich die licht- und elektronenmikroskopisch bestimmten Dichten stark voneinander abweichen. Das hängt damit zusammen, daß, wie auf S. 93 bemerkt, die Unterschiede in der Dichte von den Gleitbändern mit sehr kleinen Abständen herrührt, der Verlauf der Verteilung im Bereich III aber durch die Gleitbänder mit großen Abständen bestimmt wird. Der Fehler in der lichtmikroskopischen Messung wirkt sich im Bereich III nur auf die Normierung der Verteilung aus, bewirkt also in Fig. 15 eine Parallelverschiebung der Verteilungskurve nach oben.

** Häufigkeitsverteilungen von Gleitbandabständen für verschiedene Dehnungen unter sonst gleichen Bedingungen hat Scholl [*17*] angegeben.

*** Nishimura und Takamura [*15*] finden mit dem Elektronenmikroskop bei mittlerer Dehngeschwindigkeit Gleitsysteme, die sie bei langsamer Verformung nicht beobachten. Es ist zu beachten, daß in der vorliegenden Arbeit elektronenmikroskopisch nur die Scheitelfläche beobachtet wird. Besonders bei den bei 90° K

a

b

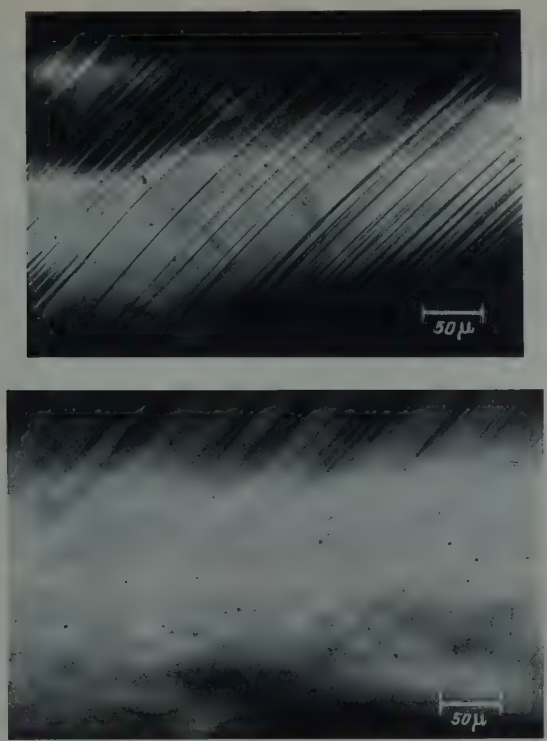


Fig. 17a u. b. Striemen auf der Seite zweier um 12% gedehnter Kristalle gleicher Orientierung. 100fache Vergrößerung. a Nach langsamer Dehnung (D2: $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-4}$/sec), ein Striemen im Blickfeld. b Nach schneller Dehnung. Die Gleitlinien des zweiten Gleitsystems sind nur sehr schwach zu erkennen. (D5: $\dot{\varepsilon} = 500$/sec).

Bündel und Striemen. Striemen auf Al-Einkristallen, die mit mittlerer Geschwindigkeit gedehnt worden sind, sind eingehend untersucht worden [*9*], [*4*], [*17*]. Sie laufen als Streifen ungefähr parallel zu den Gleitbändern um den Kristall herum, ihre Ebene ist aber gegenüber den Gleitellipsen um etwa 10° zur Drahtachse hin gedreht. Auch ihr Scheitel stimmt nicht genau mit dem Scheitel der Gleitellipsen überein. Am Scheitel erscheinen sie als Gebiete zwischen Gleitbandbündeln, zum Teil mit rauher Oberfläche, an der Seite (außerhalb

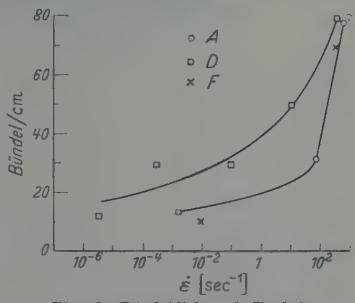


Fig. 18. Bündeldichte als Funktion der Dehngeschwindigkeit.

gedehnten Kristallen läßt sich aus lichtmikroskopischen Beobachtungen nur wenig über die auftretenden Gleitsysteme aussagen. Deshalb liegt in unserer Beobachtung kein Widerspruch zu dem Ergebnis von Nishimura und Takamura.

eines Bereichs 30° beiderseits der Scheitel) treten in ihnen Gleitbänder des Doppelgleitsystems auf. Bemerkenswert ist, daß auch bei der Serie D in den Striemen nur die Gleitebene des Doppelgleitsystems auftritt, obgleich hier das unerwartete Gleitsystem spannungsmäßig viel günstiger liegt. In der Nähe des Scheitels ist zusammen mit den Striemen eine Wellung der Oberfläche sichtbar. Bei der Serie A sind

a

b

Fig. 19a u. b. Striemen auf in flüssiger Luft um 12% gedehnten Kristallen. a Dehngeschwindigkeit $3 \cdot 10^{-3}$/sec (E 2), Gleitlinien von rechts oben nach links unten. b Dehngeschwindigkeit 500/sec (E 7), Gleitlinien von links oben nach rechts unten. 100fache Vergrößerung.

die Striemen nur sehr schwach ausgeprägt. Das entspricht der Beobachtung von Scholl, daß keine Striemen auftreten, wenn die Zugrichtung in der Nähe der ⟨110⟩-Richtung liegt.

Der Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Striemen ist ein zweifacher. Mit anwachsender Dehngeschwindigkeit nimmt die Striemendichte zu und die Striemen werden ausgeprägter (Fig. 17a, 17b und 18).

Auf den bei 90° K gedehnten Kristallen sind die Striemen dichter (etwa 100/cm) und ausgeprägter als bei Raumtemperatur (Fig. 19a und b) Die Dichte nimmt mit der Dehngeschwindigkeit nicht merklich zu.

Knickbänder. An Knickbändern zeigt sich bei mittleren Geschwindigkeiten kein merklicher Einfluß der Dehngeschwindigkeit, wie auch HONEYCOMBE [*9*] und CAHN [*3*] festgestellt haben. Bei schneller Verformung ist das jedoch nicht mehr der Fall. Während bei langsamer Dehnung wenige, verhältnismäßig regelmäßige, lange und stark ausgeprägte Knickbänder auftreten (Fig. 20a), beobachtet man nach Schlag-

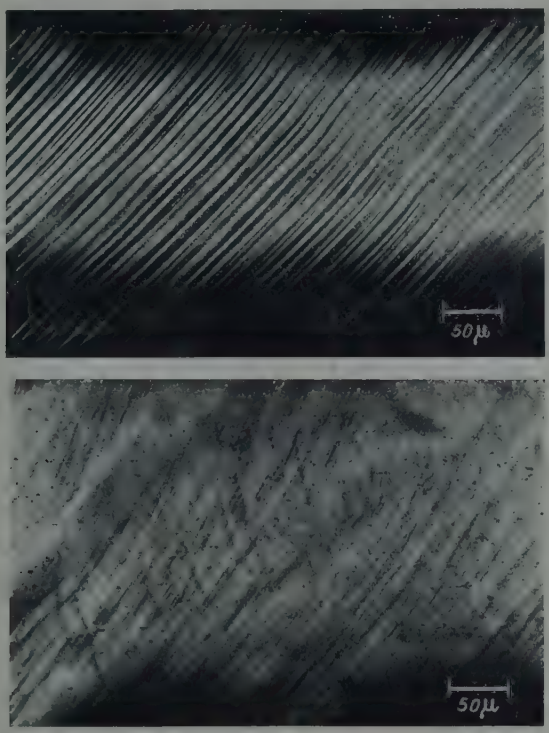


Fig. 20a u. b. Knickbänder auf um 12% gedehnten Kristallen. a Dehnung bei Raumtemperatur. $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-7}$/sec (A1). Das Knickband läuft von der Mitte des oberen Bildrandes zur Mitte des rechten Bildrandes. Deutliche Krümmung der Gleitlinien im Knickband. b Dehnung in flüssiger Luft. $\dot{\varepsilon} = 3 \cdot 10^{-3}$/sec (E2). Die Knickbänder laufen von links oben nach rechts unten und sind nur an ihren Schatten zu erkennen. Die einzelnen Gleitlinien und ihre Krümmung in den Knickbändern sind nicht zu erkennen. Von rechts oben nach links unten laufen drei Striemen mit rauher Oberfläche.

dehnung viele unregelmäßige, kurze und schwach ausgeprägte Knickbänder. Fig. 21 zeigt die Dichte der Knickbänder in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. Sie wurde 40 bis 50° vom Scheitel entfernt gemessen, wo die Knickbänder am stärksten ausgeprägt sind [*17*].

Einen ähnlichen Einfluß hat die Verformungstemperatur [*9*]. Nach Verformung bei 90° sind die Knickbänder etwa 10mal so dicht wie nach Verformung bei Raumtemperatur (Fig. 20b). Der Einfluß der Dehngeschwindigkeit ist hier wesentlich geringer (Fig. 21).

f) Kritische Dehngeschwindigkeiten.

Die Form der Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit läßt sich wie folgt kennzeichnen:

1. Gleichmäßige Zunahme mit der Dehngeschwindigkeit: Gleitbanddichte.

2. Knick im Gebiet langsamer Dehnung (10^{-3} bis 10^{-4}/sec): Mittlere Breite der Gleitbänder bzw. mittlere Zahl der einfachen Gleitstufen pro Gleitband.

3. Knick im Gebiet schneller Dehnung (1 bis 100/sec): Mittlere Länge der Gleitbänder, Knickbanddichte, Striemendichte.

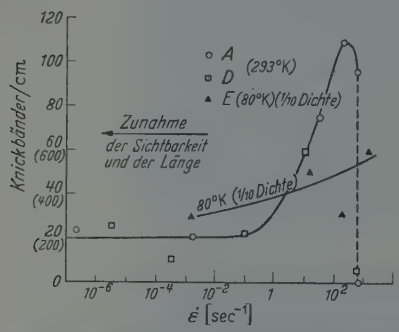


Fig. 21. Dichte der Knickbänder bei 12% Dehnung in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. Für die Dichten bei 80° K gelten die eingeklammerten Zahlen.

Wir finden also zwei „kritische" Dehngeschwindigkeiten, die Gebiete verschiedener Geschwindigkeitsabhängigkeit trennen:

1. 10^3 bis 10^4/sec, Zeit für 1% Dehnung 10 bis 100 sec.

2. 1 bis 100/sec, Zeit für 1% Dehnung 10^{-2} bis 10^{-4}/sec.

5. Diskussion der Ergebnisse.

a) Zur Deutung der „kritischen Dehngeschwindigkeiten".

Wir deuten die kritische Dehngeschwindigkeit von etwa 100/sec als diejenige, oberhalb derer die „Reibung" bei der Versetzungsbewegung entscheidenden Einfluß hat.

Wir nehmen eine der Laufgeschwindigkeit der Versetzungen proportionale Reibungsspannung an:

$$\tau_R = \tau^* \cdot \frac{v}{c_t}. \tag{1}$$

c_t ist die Schallgeschwindigkeit, τ^* für Al und 300° K von der Größenordnung 10^4 p/mm² *.

Wir zerlegen nach Seeger [*18*] die Verfestigung τ in zwei Anteile. Der erste Anteil τ_G rührt von der elastischen Wechselwirkung der Versetzungen her, der zweite Anteil $\Delta\tau = \tau - \tau_G$ von den Hindernissen,

* Köhler [*10*] schließt aus Dämpfungsmessungen bei Wechselverformung kleiner Amplitude von Cu auf eine Reibungsspannung, der ein $\tau^* = 10^5$ p/mm² entspricht. Leibfried [*19*] berechnet aus der Wechselwirkung der laufenden Versetzungen mit thermisch angeregten Schallwellen eine Reibungsspannung, die für Cu $^1/_{10}$ des Wertes von Köhler für Al bei 300° K 7000 p/mm² beträgt. Zwar hält Nabarro [*14*] diesen Wert für den Beitrag der Schallwellen zur Reibung für etwas zu hoch, die Gesamtreibungsspannung ist aber in unserem Fall mit der Annahme $\tau^* = 7000$ p/mm² sicher nicht zu hoch angesetzt.

die nur mit Hilfe thermischer Energie überwunden werden können und von der „inneren Reibung". Wir behandeln die Kreuzungspunkte von Versetzungen wie SEEGER getrennt und fassen alle übrigen Einflüsse pauschal als eine der Laufgeschwindigkeit v proportionale Reibungsspannung zusammen. In Erweiterung des SEEGERschen Ansatzes* ergibt sich:

$$\dot{a} = \frac{NFb}{t_T + t_L}. \tag{2}$$

N ist die Zahl der pro Volumeneinheit an Hindernissen aufgehaltenen Versetzungen, F die von einer Versetzung nach Überwindung eines Hindernisses im Mittel überstrichene Fläche, t_T ist die mittlere Wartezeit auf thermische Aktivierung vor einem Hindernis, t_L die mittlere Laufzeit bis zum nächsten Hindernis.

Nach Gl. (1) ist

$$t_L \approx \frac{l_0}{v} = \frac{l_0 \tau^*}{c_t} \cdot \frac{1}{\Delta\tau}. \tag{3}$$

l_0 ist der mittlere Abstand zweier Hindernisse. Nach SEEGER [*18*] ist

$$t_T \sim \exp\left(-\frac{v(a)\,\Delta\tau}{kT}\right). \tag{4}$$

Die Abgleitgeschwindigkeit wird nach Gl. (2) im wesentlichen durch die größere der beiden Zeiten t_L und t_T bestimmt. Die kritische Spannung $\Delta\tau_{\text{krit}}$ oberhalb derer $t_L > t_T$ ist, liegt in der Größenordnung 50 p/mm². Mit $NFb = 3 \cdot 10^{-6}$, $\tau^* = 7000$ p/mm², $c_t = 5 \cdot 10^5$ cm/sec, $l_0 = 10^{-4}$ cm folgt daraus nach Gl. (3)

$$t_{L\,\text{krit}} = 3 \cdot 10^{-8}\,\text{sec}$$

und damit nach Gl. (2)

$$\dot{a}_{\text{krit}} \approx 50/\text{sec}.$$

Bei dieser Geschwindigkeit geht die nach SEEGER logarithmische Abhängigkeit $\Delta\tau(\dot{a})$ in eine lineare Abhängigkeit über, $\Delta\tau$ steigt stark mit $\dot{a}$ an. Dadurch nimmt sowohl die Zahl der im Hauptgleitsystem laufenden Versetzungen als auch die Zahl der Hindernisse zu, die durch Erzeugung von Versetzungen in den Nebengleitsystemen gebildet werden. Damit werden die Laufwege der einzelnen Versetzungen bei gleicher Abgleitung geringer, die Wahrscheinlichkeit, daß die Gleitung an Hindernissen aufgehalten wird, größer. Es ist also sowohl eine Abnahme der mittleren Gleitbandlänge als auch eine Zunahme der Knickbanddichte verständlich.

Die kritische Geschwindigkeit von $\dot{\varepsilon} = 10^{\,3}$/sec tritt bei der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Lamellenzahl pro Gleitband auf. Das

* Bei SEEGER wird t_L vernachlässigt.

deutet darauf hin, daß sie für den Mechanismus der Lamellenbildung von Bedeutung ist. Auf Einzelheiten dieses Mechanismus soll hier nicht eingegangen werden.

b) Zur Tiefenwachstumsgeschwindigkeit.

Aus der Dehnzeit t_v und der größten beobachteten Stufenbreite $b_{\max}$ läßt sich abschätzen, wie groß mindestens das Zeitmittel $\bar{\dot{S}}$ der Tiefenwachstumsgeschwindigkeit in einem Gleitband ist. Es ist nämlich

$$\bar{\dot{S}} \geq \frac{S_{\max}}{t_v} \approx \frac{b_{\max}}{t_v} \frac{\bar{S}}{\bar{b}} \; * .$$

Aus den Meßergebnissen bei der kürzesten Dehnzeit $\left(t_v = 2 \cdot 10^{-4}\,\text{sec},\; b_{\max} \approx 1\,\mu,\; \frac{\bar{S}}{\bar{b}} \approx 1\right)$ folgt

$$\bar{\dot{S}} \geq 0{,}5\ \text{cm/sec}. \tag{5}$$

Dieser Wert ist erst recht eine untere Grenze für die größte überhaupt auftretende Tiefenwachstumsgeschwindigkeit $\dot{S}_{\max}$ bei vorgegebener Dehngeschwindigkeit und damit vorgegebenem Spannungsverlauf. Er beträgt etwa das 500fache der von HAASEN [*1*] bei Dehngeschwindigkeiten von 10^{-2} bis 10^{-1}/sec** geschätzten maximalen Tiefenwachstumsgeschwindigkeit. Wir schließen daraus, daß im Bereich der Dehngeschwindigkeit von 1/sec bis 500/sec die Gleitgeschwindigkeit*** etwa um einen Faktor 500 wächst.

Aus der Tiefenwachstumsgeschwindigkeit kann man auf die Laufgeschwindigkeit der Stufenversetzungen schließen [*1*]. Während der Bildung einer Gleitstufe müssen in der Zeiteinheit $\dot{S}/b$ Versetzungen an der Oberfläche ankommen. Diese Frequenz kann bestimmt sein:

1. durch die Frequenz, mit der die Versetzungen aus der Quelle nachgeliefert werden,

2. durch die Laufgeschwindigkeit v_e der Versetzungen. Im Fall 2 ist

$$v_e = \frac{\dot{S}}{b} \cdot l,$$

wenn l der Abstand zweier Versetzungen während des Laufens ist. Für $l = 1\,\mu$ folgt aus der Abschätzung Gl. (5)

$$v_e > 20\ \text{m/sec}. \tag{6}$$

* Zur Definition der Tiefe eines Gleitbandes siehe Fig. 24, zur Definition von $\bar{S}/\bar{b}$ siehe Anhang 1.

** HAASEN belastet stufenweise, daher läßt sich nur eine mittlere Dehngeschwindigkeit aus der Dauer der Dehnung nach Auflegen der Last abschätzen.

*** Die Gleitgeschwindigkeit ist die Änderungsgeschwindigkeit der Gleitstrecke (vgl. Fußnote S. 97).

Trifft für alle Dehngeschwindigkeiten (Spannungen) der Fall 2 zu, so muß oberhalb einer Dehngeschwindigkeit von etwa 1/sec v_e stark zunehmen. Eine solche Zunahme ist unwahrscheinlich, da nach den Überlegungen zur kritischen Dehngeschwindigkeit dazu auch die Spannung etwa um den Faktor 500 zunehmen müßte, das widerspricht den Beobachtungen*. Es ist also plausibler, anzunehmen, daß die Gleitgeschwindigkeit wenigstens bei Dehngeschwindigkeiten kleiner als etwa 10/sec durch die Frequenz bestimmt wird, mit der die Versetzungen aus der Quelle nachgeliefert werden.

c) Zur Abhängigkeit der von Gleitbändern bedeckten Fläche von der Dehngeschwindigkeit.

Bei gleicher Dehnung ist bei einem langsam gedehnten Kristall der Bruchteil der von Gleitbändern bedeckten Fläche größer als bei einem schnell gedehnten Kristall. Im Anhang 1 wird folgende Beziehung abgeleitet:

$$\alpha \equiv \bar{b}\,\sigma \sin\varphi = (a - a_H)\left(\left(\frac{\tilde{d}}{s}\right) + \frac{1}{2}\right). \tag{7}$$

(a Gesamtabgleitung, a_H Abgleitung, die durch die homogene Gleitung geliefert wird, $(\tilde{d}/s)$ Mittelwert des Verhältnisses Lamellendicke zu Gleitstrecke pro Lamelle, α von Gleitbändern bedeckter Bruchteil der Oberfläche.) Danach gibt es für die genannte Beobachtung zwei Erklärungen:

1. Bei schneller Dehnung ist der Anteil a_H der homogenen Gleitung an der Gesamtabgleitung größer als bei langsamer Dehnung. Dafür spricht die Beobachtung von Wilsdorf [*20*], daß die Höhe der Elementarlinien proportional zur angelegten Spannung ist**.

2. Bei schneller Dehnung ist das Verhältnis d/s kleiner als bei langsamer Dehnung, d.h. bei gleicher Gleitstrecke ist ein Gleitband bei schneller Dehnung schmaler als bei langsamer Dehnung***.

---

* Ballistische Messungen der Spannungs-Dehnungskurve von Crussard [*6*] bei Schlagdehnung mit $\dot{a} \approx 100$/sec ergeben für Al-Einkristalle nur etwa 2- bis 3mal so große Spannung wie bei langsamer Dehnung.

** Wilsdorf schätzt die durch die Elementarstruktur vermittelte Abgleitung bei mittlerer Dehngeschwindigkeit auf 4%. Da wegen der Rückspannung der Versetzungen auf die Quellen die Zahl der von einer Quelle erzeugten Versetzungen auf etwa 100 beschränkt ist, kann bei einem Abstand der Elementarlinien von 500 Å a_H 20% nicht wesentlich übersteigen.

*** Da die Lamellendicke nur sehr schwach von der Spannung abhängen sollte, heißt das, daß bei schneller Dehnung die Gleitstrecke pro Lamelle größer ist als bei langsamer Dehnung, entgegen der Beobachtung von Brown [*2*]. Nach dem in der Einleitung genannten Modell sollte man erwarten, daß bei schneller Verformung (höherer Spannung) die Gleitung in einer betätigten Ebene erst nach längerer Gleitstrecke zu Stillstand kommt als bei langsamer Verformung (kleinerer Spannung).

Die Diskussion der Gl. (7) mit den gemessenen Werten ergibt:

a) Beim Übergang von mittleren zu großen Dehngeschwindigkeiten sind beide Deutungen möglich. Entweder wird a_H bei gleichbleibendem s etwa verdoppelt (Fall 1) oder s wird bei gleichbleibendem a_H etwa verdoppelt (Fall 2). Dazwischen sind alle Kombinationen von 1 und 2 denkbar.

b) Beim Übergang von mittleren zu kleinen Dehngeschwindigkeiten ist nur die zweite Deutung möglich: s muß kleiner werden.

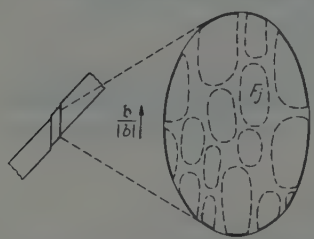


Fig. 22. Aus dem Längenverhältnis Scheitel—Seite der Gleitbänder gefolgerte Gestalt der Gleitpakete in einer Gleitebene. Der Pfeil gibt die Gleitrichtung an. Links die Lage der gezeichneten Gleitebene im Kristall.

d) Zur Gleitbandlänge.

Wenn der Schluß vom Oberflächenbild auf das Innere des Kristalls zulässig ist, muß man aus dem Längenverhältnis Scheitel—Seite schließen, daß die Gleitpakete in Gleitrichtung doppelt so lang sind als senkrecht dazu (Fig. 22)*.

e) Zur Häufigkeitsverteilung der Gleitbandabstände.

Die Häufigkeit, mit der verschiedene Abstände benachbarter Gleitbänder vorkommen, interessiert deshalb, weil sie Auskunft über bevorzugte Gleitbandabstände gibt. Die Gleitbandabstände am „Scheitel" entsprechen ja nach unserer Modellvorstellung bis auf den Faktor $\sin\varphi$ den Abständen benachbarter Gleitpakete. Solche bevorzugten Abstände weisen darauf hin, daß betätigte Gleitebenen die Betätigung weiterer Gleitebenen in ihrer Nähe beeinflussen.

Im Anhang 2 werden zwei Häufigkeitsverteilungen berechnet. Eine unter der Annahme, daß kein solcher Einfluß besteht (statistische Verteilung), eine andere unter der Annahme, daß eine verfestigte Gleitebene die Bildung neuer Gleitflächen in ihrer Umgebung beeinflußt. Ein Vergleich mit unseren Ergebnissen zeigt, daß ein solcher Einfluß vorhanden ist.

Die gemessene Häufigkeitsverteilung der Gleitbandabstände läßt sich aus dem Spannungsfeld einer verfestigten Gleitebene [7] verstehen. Dieses Spannungsfeld sollte auch bei mehreren Lamellen im Gleitband das gleiche sein. Man kann bezüglich seiner Wirkung drei Abstandsbereiche von der Gleitebene unterscheiden:

Im Bereich I (0 bis 0,8 μ) verhindert das alternierende starke Spannungsfeld eine Ausbildung der Gleitung. Solche Abstände kommen daher fast nicht vor.

---

* Das erlaubt keinen Schluß auf die Form der Quellgebiete, da die Gleitpakete mittlerer Größe 10 bis 100 Quellgebiete enthalten. Es gibt Gründe für die Annahme, daß die Quellgebiete in Gleitrichtung kürzer sind als senkrecht dazu [*13*].

Im Bereich II (0,8 bis 3 μ) hat die von der Gleitebene herrührende Spannung überall die gleiche Richtung wie die äußere Spannung. Die Gleitung kann sich hier also bevorzugt ausbilden. Diese Abstände werden daher häufig beobachtet.

Im Bereich III (weiter als 3 μ) macht sich das Spannungsfeld der Gleitebene praktisch nicht mehr bemerkbar. Die Verteilung der Abstände ist daher statistisch.

Überraschend ist die Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit. Man sollte erwarten, daß bei schneller Dehnung, also bei höheren Spannungen, sich die Bevorzugung bestimmter Abstände nicht so stark auswirken würde wie bei langsamer Dehnung, bei der sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Die Verteilung sollte in Richtung auf die statistische Verteilung hin abweichen. Man beobachtet bei schneller Dehnung aber eher eine stärkere als eine schwächere Abweichung von der statistischen Verteilung als bei langsamer Dehnung.

Für das zweite, sehr schwach ausgeprägte Häufigkeitsmaximum gibt unser einfaches Bild keine Erklärung. Vermutlich ist es auf das Zusammenwirken mehrerer benachbarter Gleitbänder zurückzuführen, das in unserem Bild nicht berücksichtigt ist.

Herrn Professor R. Becker danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. P. Haasen für anregende Diskussionen. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit, insbesondere das Elektronenmikroskop zur Verfügung gestellt hat.

Anhang I: Zum Zusammenhang zwischen Gleitbändern und geglittenen Bereichen im Kristallinneren.

Das folgende vereinfachte Modell des Verformungszustandes soll es uns ermöglichen, aus den beobachteten Oberflächenerscheinungen auf den Zustand des Kristallinneren zu schließen. Die abgeleiteten Zusammenhänge beruhen auf der folgenden entscheidenden *Annahme: Die Gleitbänder sind Schnitte der Gleitpakete mit der Oberfläche. Die Höhe der Oberflächenstufen entspricht genau den Gleitstrecken in den zugehörigen geglittenen Flächen.*

Durch diese Annahme wird das Problem auf eine einfache geometrische Fragestellung zurückgeführt (vgl. Fußnote S. 88).

a) Vereinfachte Beschreibung des Verformungszustandes in einem gedehnten Einkristall.

Wir nehmen an, daß nur ein Gleitsystem betätigt wird*. Nach dem in der Einleitung skizzierten Modell geht die Gleitung auf einzelnen Ebenen vor sich. Jedoch gleitet der Kristall nur in einzelnen Flächenstücken F_j solcher Ebenen. Dazwischen gibt es Gebiete, auf denen keine Gleitung stattfindet (Fig. 22).

* In dieser Arbeit wurde auf den Oberflächen bis auf kleine Störungen (Striemen) nur ein Gleitsystem festgestellt.

Gleitet ein würfelförmiger Kristall (Fig. 23) auf jedem solchen Flächenstück um die Strecke s_j, so trägt jede Fläche zu der Verschiebung $L \cdot a_B$ der oberen Würfelfläche die Strecke $s_j \cdot F_j/L^2$ bei. Die durch alle Flächen vermittelte Abgleitung ist also

$$a_B = \frac{1}{L^3} \sum_{\substack{\text{alle } j \\ \text{im Würfel}}} s_j F_j. \tag{8a}$$

Der Verformungszustand eines homogen verformten Einkristalls ist vollständig beschrieben, wenn Größe F_j, Ort und Gestalt der geglittenen Flächen sowie die zugehörigen Gleitstrecken s_j angegeben sind. Die Annahme eines einheitlichen s_j für jedes F_j entspricht der Annahme, daß alle in der Gleitebene vorhandenen Versetzungslinien am Rande der Bereiche liegen.

Da lichtmikroskopisch nicht einzelne Gleitstufen, sondern Gleitbänder beobachtet werden, ist es zweckmäßig, die den Gleitstufen entsprechenden Flächen zu

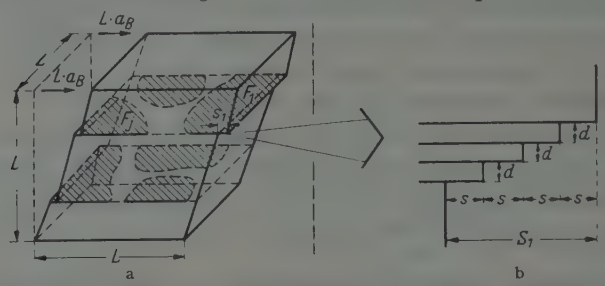


Fig. 23a u. b. Modell der Gleitung. a Die durch die Pfeile $L \cdot a_B$ angedeutete Abgleitung geht auf vielen einzelnen Ebenen vor sich. Zwei dieser Ebenen sind eingezeichnet. In diesen Ebenen findet — nur in den schraffierten Gebieten F_j — eine Gleitung um die Strecke S_j in F_j statt. Wo ein schraffiertes Gebiet die Oberfläche schneidet, erscheint ein Gleitband. b Die Feinstruktur eines schraffierten Gebietes (Gleitpaketes) im Schnitt. Das Paket ist in einzelne Lamellen der Dicke d mit der Gleitstrecke s unterteilt.

Gleitpaketen mit der Gleitstrecke $S_K = \Sigma s_j$ zusammenzufassen, die den Gleitbändern entsprechen. Dabei nehmen wir vereinfachend an, daß alle Gleitflächen eines Paketes die gleiche Fläche F_K überdecken*. Die Pakete F_K haben also eine Feinstruktur, die wir durch die Lamellendicke d_j und die Gleitstrecke s_j pro Lamelle kennzeichnen (Fig. 23b).

Sieht man vom Ort und von der Gestalt der Flächen zunächst ab, so kann man den Verformungszustand durch eine Verteilungsfunktion $G(S, F)$ beschreiben. $G(S, F)\, dS\, dF$ ist die in der Volumeneinheit vorhandene Zahl der Flächen von der Größe F bis $F + dF$ mit der Gleitstrecke S bis $S + dS$.

Teilen wir die gesamte Abgleitung a in einen von den Gleitpaketen (Gleitbändern) herrührenden Anteil a_B und einen von der homogenen Gleitung (Elementarstruktur) herrührenden Anteil a_H auf,

$$a = a_B + a_H, \tag{8b}$$

so läßt sich der Anteil a_B nach Gl. (8a) durch $G(S, F)\, dS\, dF$ ausdrücken: Für die Gleitpakete in einem Würfel der Kantenlänge L (Fig. 23) gilt:

$$a_B = \frac{1}{L^3} \sum_{\substack{\text{alle } j \\ \text{im Würfel}}} s_j F_j = \int_0^\infty \int_0^\infty SF \cdot G(S, F)\, dS\, dF. \tag{9}$$

* Daß dies wenigstens näherungsweise der Fall ist, schließen wir aus der elektronenmikroskopischen Beobachtung von Gleitbandenden (siehe S. 96).

Integration über alle Gleitstrecken ergibt die Verteilung $G(F)\,dF$ der Flächengrößen

$$G(F)\,dF = dF \int_0^\infty G(S,F)\,dS; \quad \int_0^\infty G(F)\,dF = \frac{\text{Zahl der Gleitpakete}}{\text{Volumen}}. \tag{10}$$

Nach Gl. (9) ist für den Beitrag der Pakete mit der Gleitstrecke S zur Abgleitung die Größe $H(S,F)\,dS\,dF = S \cdot F \cdot G(S,F)\,dS\,dF$ maßgebend. Also ist der Beitrag der Flächen von der Größe F bis $F + dF$ zur Abgleitung

$$H(F)\,dF = dF \int_0^\infty SF \cdot G(S,F)\,dS. \tag{11}$$

Für eine homogene, statistische Verteilung* der F_K gilt die Beziehung

$$\sum F_K = \sigma L^3, \tag{12}$$

Tabelle 2. *Übersicht über die Kenngrößen des Verformungszustands auf der Oberfläche und im Kristallinneren und ihre Beziehungen zueinander.*

Auf der Oberfläche meßbare Größe	Entsprechende Größe im Kristallinneren	Beziehung
Winkel φ zwischen Ebene der Gleitellipsen und Probenachse	—	—
Verteilung der Gleitbandlängen $\tilde{g}(l)$	Verteilung der Flächengrößen $G(F)$	$G(F)\,dF = \frac{1}{\beta l^2} \cdot \frac{\tilde{g}(l)\,dl}{\sin\varphi}$
Gleitbanddichte $\tilde{\sigma}$ $\left(\tilde{\sigma} = \int_0^\infty \tilde{g}(l)\,dl\right)$	Gleitpaketdichte σ = Flächensumme der Gleitpakete pro Volumen	$\sigma = \frac{\tilde{\sigma}}{\sin\varphi}$ $\sigma = \int_0^\infty F \cdot G(F)\,dF$
Gleitbandabstände $\tilde{x}_j$	Gleitpaketabstände x_j	$x_j = \tilde{x}_j \cdot \sin\varphi$
Mittlere Länge der Gleitbänder $\bar{l} = \frac{1}{\tilde{\sigma}} \int_0^\infty l \cdot \tilde{g}(l)\,dl$	Mittlere Größe der Gleitpakete; mittlere Kantenlänge der Gleitpakete ($\perp$ zur Gleichrichtung) $\tilde{l}$	$\bar{F} = \frac{\beta\tilde{\sigma}}{\int_0^\infty \frac{\tilde{g}(l)}{l^2}\,dl}$ $\tilde{l} = \sqrt{\frac{\bar{F}}{\beta}}$
	Beitrag der Gleitpakete gegebener Fläche zur Abgleitung $H(F)$	$H(F)dF = \frac{\bar{S}}{\bar{b}} \sum_b \frac{b\,\tilde{g}(l)}{\sin\varphi}\,dl$
Mittlere Gleitbandbreite b	Mittlere Gleitstrecke $\bar{S}$	$\bar{S} = \frac{a_B \sin\varphi}{\tilde{\sigma}}$ a_B nicht meßbar, $\bar{S}$ aus $\bar{b}$ allein nicht zu berechnen

* Das heißt für eine Verteilung, bei der die Zahl der von einer Geraden pro Längeneinheit geschnittenen Flächen für alle Geraden einer Parallelenschar gleich ist.

wobei σ die Zahl der von einer Geraden senkrecht zur Gleitebene pro Längeneinheit geschnittenen Gleitpakete ist. Daher gilt wegen Gl. (9)

$$\bar{S} = \frac{\Sigma S_K F_K}{\Sigma F_K} = \frac{a_B}{\sigma} . \tag{13}$$

und wegen Gl. (10) und (12)

$$\bar{F} = \frac{\sigma}{\int\limits_0^\infty G(F)\, dF} . \tag{14}$$

(Die Gleitpaketdichte σ ist gemessen (Fig. 6), die Zahl der Gleitpakete pro Volumeneinheit $\int\limits_0^\infty G(F)\, dF$ läßt sich nach Tabelle 2 aus der gemessenen Verteilung der Gleitbandlängen berechnen.)

b) Beziehung zwischen den Kenngrößen des Verformungszustandes im Kristallinneren und auf der Oberfläche.

Die gemessenen Kenngrößen für die Oberflächenerscheinungen sind (Fig. 4): die Länge l, die Breite b und die Abstände $\tilde{x}$ (und damit die Dichte $\tilde{\sigma}$) der Gleit-

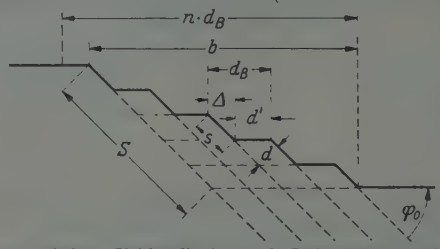


Fig. 24. Zur Beziehung zwischen Gleitbandbreite und Gleitstrecke pro Gleitband. Deutung des elektronenmikroskopischen Bildes am Scheitel im Schnitt senkrecht zur Oberfläche. Die gestrichelten starken Linien sind Schnitte durch Gleitebenen (s. Fußnote S. 113).

bänder. Hinzu kommen für die Feinstruktur der Gleitbänder (Fig. 24) die Projektion Δ der „Stufentiefe pro Lamelle" s auf die Oberfläche und die Strecke d', sowie ihre Summe d_B. Von diesen ist bei der vorliegenden Oberflächenbeschaffenheit nur d_B und auch dies nur sehr ungenau meßbar.

Die Längen l_j werden entsprechend den Flächen F_j durch eine Verteilungsfunktion $\tilde{g}(l)$ beschrieben: $\tilde{g}(l)\, dl$ ist die Zahl der Gleitbänder der Länge l bis $l + dl$, die von einer zur Probenachse parallelen Geraden pro Längeneinheit geschnitten werden. Sie kann, ebenso wie die Längen selbst, vom Winkel zwischen Gleitband und Gleitrichtung abhängen (Unterschied Scheitel—Seite). Ganz analog ist $\tilde{g}_b(l)$ für Gleitbänder definiert, deren Breite in einem Intervall $b \pm \Delta b$ liegt.

Gesucht sind die Kenngrößen der Verformung im Kristallinnern, nämlich F_j, S_j bzw. die Verteilungsfunktionen $G(S, F)\, dS\, dF$ und die Abstände x_j der Gleitpakete, außerdem die Zahl der Lamellen pro Gleitband, ihre Dicke und die Gleitstrecken s pro Lamelle. Die letzten beiden können aus den vorliegenden Messungen nicht bestimmt werden*.

Der Zusammenhang zwischen Gleitbandbreite und zugehöriger Gleitstrecke.

Wenn die Gleitrichtung senkrecht auf dem Gleitband steht (das ist am Scheitel annähernd der Fall), so sind die Stufentiefen identisch mit den gesuchten Gleitstrecken S bzw. s (Fig. 24).

* d und s sind für eine mittlere Dehngeschwindigkeit von WILSDORF [20] indirekt bestimmt worden.

Ein Blick auf die Fig. 24 lehrt, daß S nicht durch die Gleitbandbreite b und den Winkel φ_0* allein bestimmt ist, sondern auch noch von der Lamellendicke abhängt:

Für überall gleiche d/s wäre näherungsweise ($n \cdot d_B$ in Fig. 24 wird durch b ersetzt)

$$S = \frac{b}{\cos\varphi_0} \frac{1}{1 + \dfrac{d}{s \cdot \sin\varphi_0 \cos\varphi_0}} = b \cdot f\left(\frac{d}{s}\right).$$

Tatsächlich schwankt d/s stark.

Nach Messungen von Wilsdorf [*20*, III, *Tabelle 1*] kann d/s Werte zwischen 0,1 und 1 annehmen. Dagegen liegt d_B bei fast allen Proben zwischen 300 und 500 Å.

Nehmen wir an, daß d/s von b unabhängig ist, so ist

$$\bar{S} = \bar{b} \cdot \bar{f}\left(\frac{d}{s}\right) = \frac{\bar{b}}{\cos\varphi_0} \cdot \frac{1}{1 + \left(\dfrac{\tilde{d}}{s}\right) \cdot \dfrac{1}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0}}. \tag{15}$$

wobei $(\tilde{d}/s)$ definiert ist durch

$$\bar{f}\left(\frac{d}{s}\right) = \frac{1}{\cos\varphi_0} \frac{1}{1 + \left(\dfrac{\tilde{d}}{s}\right) \dfrac{1}{\sin\varphi_0 \cos\varphi_0}}.$$

Andererseits mit dem Ausdruck aus Gl. (13) für $\bar{S}$

$$\frac{\bar{S}}{\bar{b}} = \frac{a - a_H}{\bar{b}\sigma}. \tag{16}$$

Mit der Abkürzung $\alpha = \bar{b} \cdot \tilde{\sigma} = \bar{b}\sigma \sin\varphi$ für den Bruchteil der mit Gleitbändern bedeckten Oberfläche ergibt sich daraus für $\varphi \approx 45°$ die Beziehung

$$\alpha = (a - a_H)\left(\left(\frac{\tilde{d}}{s}\right) + \frac{1}{2}\right). \tag{17}$$

Der Zusammenhang zwischen Längenverteilung $\tilde{g}(l)$ und Flächenverteilung $G(F)$.

Die F_j hängen von den l_j und von der (nicht bekannten) Gestalt der Fläche ab. Es ist also eine Annahme über die Gestalt der Flächen notwendig. Wir nehmen als grobe Näherung an, daß die Gleitpakete ähnliche Rechtecke mit der langen Kante in Gleitrichtung und einem Seitenverhältnis $\beta > 1$ sind, also $F_j = \beta l_j^2$. (Ein Vergleich der am Scheitel und an der Seite gemessenen Gleitbandlängen ergibt $\beta \approx 2$.)

Unter dieser Annahme ergibt sich bei statistischer und homogener Verteilung der Flächen (s. Fußnote S. 111) aus der Berechnung der Flächensumme der Gleitpakete pro Volumen

$$G(F)\,dF = \frac{1}{\beta l^2} \frac{\tilde{g}(l)\,dl}{\sin\varphi} \quad (F = \beta l^2). \tag{18}$$

Damit können die oben definierten Verteilungsfunktionen für das Kristallinnere durch meßbare Verteilungsfunktionen für die Oberfläche ausgedrückt werden. Die entsprechenden Ausdrücke sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei sind S und b durch Gl. (15) einander statistisch zugeordnet.

---

* φ_0 ist der Winkel zwischen Gleitebene und Oberfläche am Scheitel vor der Dehnung. In Fig. 24 und in dieser Rechnung wird vernachlässigt, daß das Gleitband nicht senkrecht zur Oberfläche vor der Dehnung, sondern senkrecht zur Probenachse beobachtet wird, die durch den Gleitvorgang gegenüber der Oberfläche vor der Dehnung gedreht ist.

Anhang 2:

Berechnung der Häufigkeitsverteilung der Gleitbandabstände.

Wir berechnen eine Häufigkeitsverteilung unter folgender Annahme: Ein Gleitpaket hat auf die Neubildung von Gleitpaketen einen Einfluß, der einige μ weit reicht, sonst aber noch völlig offengelassen wird. Diese Annahme stützt sich auf das Spannungsfeld einer verfestigten Gleitebene [7]. Durch Vergleich der berechneten mit der gemessenen Verteilung läßt sich der Einfluß bestimmen.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf der von Gleitpaketen freien Strecke L (senkrecht zur Gleitebene) in der Zeit ϑ_1 ein Gleitpaket erscheint, sei 1; dafür, daß während ϑ_2 ein weiteres Gleitpaket im Abstand x bis $x + dx$ erscheint, bestehe wegen des genannten Einflusses die Wahrscheinlichkeit $[1 + \Phi(x)] \frac{dx}{L}$.

$$\left(\Phi(\infty) = 0; \quad \int_0^{x_1} \Phi(\xi)\, d\xi = 0, \quad \text{wenn} \quad \Phi(x) = 0 \quad \text{für} \quad x \geq x_1.\right)$$

Fig. 25 zeigt den wegen des Spannungsfeldes vermuteten Verlauf von $\Phi(x)$. $\Phi(x)$ ist also ein Maß für den Einfluß auf die Gleitpaketbildung im Abstand x von einem vorhandenen Gleitpaket.

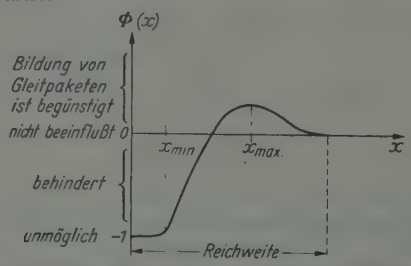


Fig. 25. Vermuteter Verlauf der Funktion $\Phi(x)$, die den Einfluß eines Gleitpaketes in $x = 0$ auf die Bildung eines neuen Gleitbandes in x kennzeichnet.

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $W(x)\, dx$ dafür, daß nach der Dehnung ε von N Gleitpaketen auf der Länge L das zu einem ins Auge gefaßten benachbarte Gleitpaket den Abstand x bis $x + dx$ von ihm hat. Unter der Annahme, daß *nur* das ins Auge gefaßte Gleitpaket den Einfluß $\Phi(x)$ bestimmt* berechnen wir $W(x)\, dx$ als Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten $W_+\, dx \cdot W_-$:

$$W_+(x)\, dx = \frac{N}{L} [1 + \Phi(x)]\, dx$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von N Gleitpaketen eines im Intervall x bis $x + dx$ liegt (a).

$$W_-(x) = \left[1 - \frac{1}{L} \int_0^x (1 + \Phi(\xi))\, d\xi\right]^{N-1}$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von N Gleitpaketen keines in das Intervall 0 bis x fällt (b).

$$W_-(x) = \exp\left[= \frac{N}{L}\left(x + \int_0^x \Phi(\xi)\, d\xi\right)\right] \quad \text{für} \quad x + \int_0^x \Phi(\xi)\, d\xi \ll L \quad \text{und} \quad N \gg 1.$$

---

* Messungen ergeben für die „Reichweite" von $\Phi(x)$ etwa $3\,\mu$, für L/N 2 bis $2{,}5\,\mu$ und für den häufigsten Abstand etwa $1{,}5\,\mu$.

$W(x)\,dx$ ist offenbar die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sowohl (a) als auch (b) eintritt.

$$W(x)\,dx = \frac{N}{L}\,(1+\Phi(x))\cdot\exp\left[-\frac{N}{L}\left(x+\int_0^x \Phi(\xi)\,d\xi\right)\right]dx\,^* \tag{19}$$

Das Maximum von $W(x)\,dx$ ist bestimmt durch

$$\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_{x=x_h} = \frac{N}{L}\,(1+\Phi)^2.$$

Die statische Verteilung ($\Phi \equiv 0$) ist nach Gl. (19)

$$W_0(x)\,dx = \frac{N}{L}\exp\left[-\frac{N}{L}\,x\right]dx. \tag{20}$$

Auflösen der Gl. (19) nach $\Phi(x)$ ergibt

$$\Phi(x) = \frac{L}{N}\,\frac{W(x)}{1-\int_0^x W(\xi)\,d\xi} - 1. \tag{21}$$

Literatur.

[*1*] Becker, R., u. P. Haasen: Acta met. **1**, 325 (1953). — [*2*] Brown, A. F.: Adv. Physics **1**, 427 (1952). — [*3*] Cahn, R. W.: J. Inst. Met. **79**, 129 (1951). — [*4*] Calnan, E. A.: Acta crystallogr. **5**, 57 (1952). — [*5*] Chen, N. K., and R. B. Pond: Journ. of Met. **4**, 1085 (1952). — [*6*] Crussard, Ch.: Rev. Met. **42**, 286 (1945). — [*7*] Haasen, P., u. G. Leibfried: Nachrichten Göttinger Akad. Wiss. **1954**, 31. — [*8*] Haasen, P., u. G. Leibfried: Fortschr. Phys. **2**, 73 (1955). — [*9*] Honeycombe, R. W. K.: J. Inst. Met. **80**, 45 (1951). — [*10*] Köhler, J. S.: In Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New York: J. Wiley 1952. — [*11*] Lange, H.: Z. Metallkde. **44**, 183 (1953). — [*12*] Leibfried, G.: Z. Physik **127**, 344 (1950). — [*13*] Leibfried, G., u. P. Haasen: Z. Physik **137**, 67 (1954). — [*14*] Nabarro, F. R. N.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 278 (1951). — [*15*] Nishimura, H., u. J. Takamura: Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ. **13**, 1 (1951). — [*16*] Schmid, E., u. W. Boas: Kristallplastizität. Berlin: Springer 1935. — [*17*] Scholl, H.: Diss. Stuttgart 1953. — [*18*] Seeger, A.: Z. Naturforsch. **9**a, 758, 856, 870 (1954). — [*19*] Staubwasser, W.: Diss. Göttingen 1954. — [*20*] Wilsdorf, H., u. D. Kuhlmann-Wilsdorf: Z. angew. Phys. **4**, 361, 409, 418 (1952). — [*21*] Zener, C., and J. H. Hollomon: J. Appl. Phys. **15**, 22 (1944).

---

* Mit der Abkürzung

$$z = \frac{N}{L}\left(x+\int_0^x \Phi(\xi)\,d\xi\right); \quad \frac{dz}{dx} = \frac{N}{L}\,[1+\Phi(x)]$$

wird $\int_0^\infty W(x)\,dx = \int_0^\infty \frac{dz}{dx}\,e^{-z}\,dx = 1$, wie es für eine Wahrscheinlichkeit sein muß.

(x ist nach seiner Definition eine positive Größe.)

H. Müller und Dr. G. Leibfried, Göttingen,
Institut für Theoretische Physik.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 116—126 (1955).

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit eines Plasmas.

Von

H. SCHIRMER*.

*(Eingegangen am 15. Juni 1955**.)*

In einer vorhergehenden Untersuchung [I] ist die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas nach der Methodik von BOLTZMANN-LORENTZ behandelt worden. In gleicher Weise wird hier diese Methodik auf das Wärmeleitvermögen eines Plasmas angewendet. Es wird weiterhin noch die Übertragung der aufgewandten elektrischen Bogenleistung von den Elektronen auf die schweren Teilchen untersucht; damit ergibt sich die Möglichkeit, die Differenz zwischen Elektronentemperatur T_e und Gastemperatur T_g rechnerisch zu erfassen.

1. Der Wärmeleitungskoeffizient eines Plasmas.

Der Koeffizient der Wärmeleitung eines Plasmas, soweit dieser auf kinetischer Basis beruht, setzt sich aus der Wärmeleitung durch die Atome λ_a, aus der durch ambipolare Diffusion der Ionen mit anschließender Rekombination λ_{amb} und aus der Wärmeleitung durch Elektronen λ_e zusammen. Die Wärmeleitung durch Ionen λ_i ist vernachlässigbar klein. Es ist mithin

$$\lambda_{\text{kin}} = \lambda_a + \lambda_{\text{amb}} + \lambda_e. \tag{1}$$

a) Der atomare Wärmeleitungskoeffizient λ_a.

Der atomare Wärmeleitungskoeffizient λ_a wird nach HIRSCHFELDER, CURTISS und BIRD [*9*] nach der ENSKOG-CHAPMANschen Theorie [*4*] unter Anwendung des LENNARD-JONES-Potentials durch den Ausdruck

$$\lambda_a = 8332{,}3 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T)} \tag{2}$$

erfaßt. Die in (2) auftretenden Größen sind in [*9*] tabelliert.

λ_a ergibt sich auch in elementarer Form aus Messungen unter Umrechnung des Querschnitts mittels der SUTHERLAND-Korrektur [*12*] mit guter Näherung.

* Auszugsweise vorgetragen am 27. April 1955 auf der Internationalen Gasentladungstagung in Delft (Holland).

** Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit ist der bereits erschienene erste Teil [Z. Physik **142**, 1 (1955)], bezeichnet mit I, auf den des öfteren verwiesen wird, grundlegend.

b) Der ambipolare Wärmeleitungskoeffizient λ_{amb}.

Die Wärmeleitung durch ambipolare Diffusion beruht darauf, daß die Diffusion der Ionen infolge ihrer Abwanderung in Richtung fallender Temperatur mit Energieabgabe durch Rekombination verknüpft ist, so daß ein Energietransport stattfindet. Es wird, aufbauend auf der elementaren Gaskinetik, die

$$\lambda = n D \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$$

ansetzt, mit [*12*]

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = (e V_i) \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial T}$$

angegeben

$$\lambda_{\text{amb}} = D_{\text{amb}} \cdot (e V_i) \frac{\partial n_i}{\partial T}; \tag{3}$$

hierbei ist die ambipolare Diffusion [*18*]

$$D_{\text{amb}} = 2 D_i \tag{4}$$

(V_i Ionisierungsspannung, D_i Diffusionskoeffizient der Ionen).

Die exakte Gaskinetik nach Enskog und Chapman [*4*] zeigt, daß

$$\lambda_a = \delta_a n_a D_a \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$$

ist; mithin erscheint es besser,

$$\lambda_{\text{amb}} = \delta_{\text{amb}} \cdot D_{\text{amb}} \cdot (e V_i) \cdot \frac{\partial n_i}{\partial T} \tag{3a}$$

anzunehmen.

δ_{amb} kann in speziellen Fällen (durch Gleichsetzen mit δ_a nach Berechnung von λ_a und D_a) abgeschätzt werden. Zur Erfassung der Ionendiffusion wird die freie Weglänge der Ionen benötigt, die durch Anwendung der Langevinschen Theorie (I, §6) aus Beweglichkeitsmessungen entnommen werden kann.

δ_{amb} und D_{amb} sind nur näherungsweise berechenbar, doch zeigt die numerische Auswertung im Falle einer Xenon-Hochdruckentladung als Beispiel, daß λ_{amb} bei Temperaturen bis etwa 8500° gegenüber λ_a und λ_e nur klein ist, so daß die Unsicherheit praktisch nur unbedeutend sein kann.

c) Der Wärmeleitungskoeffizient der Elektronen λ_e.

Wird die x-Richtung mit der radialen r-Richtung identifiziert, so ist gemäß (I, 26) und (I, 5)

$$\chi(v) = \frac{l(v)}{v} \left\{ \frac{2}{w^2} \frac{e}{m} G_r + \left[\frac{T}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2} \right] \frac{1}{T} \left(- \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{v^2}{w^2} \frac{1}{T} \left(- \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} f_0. \tag{5}$$

Dann ergibt sich λ_e aus der Leistung pro Flächeneinheit (aus dem „Wärmestrom") [*1*]

$$W_e = n_e \frac{m}{2} \frac{1}{3} \int_0^\infty v^4 \chi(v)\, 4\pi v^2\, dv \tag{6}$$

auf Grund der Definition des Wärmeleitungskoeffizienten

$$W_e = \lambda_e \left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right). \tag{7}$$

Die Berechnung des λ_e geschieht in der Elektronentheorie der Metalle mit der Nebenbedingung, daß in Richtung der Wärmeleitung Stromlosigkeit herrscht, mithin die Elektronenstromdichte [*1*]

$$j_e = e\, n_e \cdot \tfrac{1}{3} \int_0^\infty v^2 \chi(v)\, 4\pi v^2\, dv \tag{8}$$

gleich Null anzunehmen ist. In der Theorie des Plasmas ist ebenfalls zweckmäßig

$$j_e = 0 \tag{9}$$

anzusetzen, wie sogleich gezeigt wird.

Die Nebenbedingung (9) mit (8) erfordert gemäß (5) den Aufbau eines elektrischen Feldes G_r in der r-Richtung von der Größe

$$G_r = -\frac{k}{e}\left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2} + A\right]\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{10}$$

mit

$$A = \frac{\int_0^\infty l(v)\, \frac{v^3}{w^3} F_0\, dv}{\int_0^\infty l(v)\, \frac{v}{w} F_0\, dv}. \tag{11}$$

Nach (I, 27) ist unter Beachtung von (I, 5) nach Einführung des Diffusionskoeffizienten

$$D_e = \frac{1}{3} l \bar{v}$$

unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der freien Weglänge von der Teilchengeschwindigkeit

$$j_{er} = e\, n_e\, b_e\, G_r + e D_e \frac{\partial n_e}{\partial T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) + e D_e \frac{1}{2}\frac{n_e}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{12}$$

und entsprechend

$$j_{ir} = e\, n_i\, b_i\, G_r - e D_i \frac{\partial n_i}{\partial T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) - e D_i \frac{1}{2}\frac{n_i}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right). \tag{12a}$$

Auf Grund der Nebenbedingung

$$j_{er} + j_{ir} = 0 \tag{9a}$$

ergibt sich damit

$$G_r = -\frac{D_e - D_i}{b_e + b_i}\frac{1}{T}\left[\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T} + \frac{1}{2}\right]\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right), \tag{13}$$

in sehr hoher Näherung übereinstimmend mit Formel (10) wegen

$$b_i \ll b_e,$$
$$D_i \ll D_e$$

bei Beachtung der TOWNSENDschen Beziehung (I, 34).

Der hier erhaltene Ausdruck für das Feld G_r (10) ist mit dem von der elementaren Theorie der ambipolaren Diffusion gelieferten [*18*]

$$G_r = +\frac{D_e - D_i}{b_e + b_i}\frac{\partial}{\partial r}\ln n_e \tag{14}$$

praktisch identisch, da im Falle starrelastischer Kugeln als Streuzentren

$$A = 2$$

ist, während $\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T}$ nach (I, 15) (für eine Xenon-Hochdruckentladung als Beispiel) zahlenmäßig die Werte 8 bis 12 erreicht.

Nach Einsetzen von (13) in (12) bzw. (12a) ergibt sich für den radialen (Elektronen-)Strom unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der freien Weglänge von der Teilchengeschwindigkeit

$$j_{er} = e\frac{D_e b_i + D_i b_e}{b_e + b_i}\left[\frac{\partial n_e}{\partial T} + \frac{1}{2}\frac{n_e}{T}\right]\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right), \tag{15}$$

numerisch ebenfalls nahezu gleich dem Ausdruck der elementaren Theorie [*18*]

$$j_{er} = e\frac{D_e b_i + D_i b_e}{b_e + b_i}\frac{\partial n_e}{\partial T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{16}$$

infolge der oben angegebenen Werte für $\frac{T}{n_e}\frac{\partial n_e}{\partial T}$.

Die auftretende Feldstärke G_r erteilt den Elektronen [wegen des negativen Vorzeichens in (10)] eine zusätzliche Beschleunigung in (negativer) radialer Richtung zur Bogenachse, den Ionen eine solche in Richtung der äußeren kühleren Teile des Bogens.

Wird das nach (10) modifizierte χ (5) in der Form

$$\chi(v) = \frac{l(v)}{v}\left[\frac{v^2}{w^2} - A\right]\frac{1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right)f_0 \tag{17}$$

in (6) eingesetzt, so ergibt sich für die abgeführte Leistung pro Flächeneinheit

$$W_{er} = \frac{1}{3}\frac{m}{2}n_e w^3 \frac{1}{T}\left\{\int_0^\infty l(v)\frac{v^3}{w^3}\left[\frac{v^2}{w^2} - A\right]F_0\,dv\right\}\left(-\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{18}$$

und damit schließlich für die Wärmeleitfähigkeit λ_e der Elektronen nach (7)

$$\lambda_e = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{3} n_e \left(\frac{3}{2} k\right) \bar{v} \bar{l}_\lambda \tag{19}$$

mit

$$\bar{l}_\lambda = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \int_0^\infty l(v) \frac{v^3}{w^3} \left[\frac{v^2}{w^2} - A\right] F_0 \, dv \,. \tag{20}$$

A und $l(v)$ sind durch (11) und (I, 25) gegeben.

Da (19) die nach der LORENTZ-Theorie gültige Formel für die Wärmeleitung unter der Voraussetzung starrelastischer Kugelzentren darstellt [*1*], ist $\bar{l}_\lambda$ nach (20) als folgerichtige Definition der für die Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten λ_e gültigen freien Weglänge in einem Plasma anzusehen.

Für den Wärmeleitungskoeffizienten eines LORENTZ-Gases mit Ionen als streuende Zentren mit Nebenbedingung (9) ergibt sich sofort nach (19) und (20), wenn wieder (unkorrekt) (s. I, § 5 c) das logarithmische Glied in (I, 30) als unabhängig von der Geschwindigkeit v bei der Quadratur angesehen wird,

$$\lambda_e = \frac{4}{3} \frac{1}{3} n_e \left(\frac{3}{2} k\right) \bar{v} \frac{12}{n_i \cdot 2\pi \frac{e^4}{m^2 w^4} \ln\left(1 + a_0^2 \frac{m^2}{e^4} v^4\right)} \,, \tag{21}$$

ein Ausdruck, der vollkommen mit einem von CHAPMAN und COWLING [*4*] angegeben identisch ist. Er ist wie Formel (I, 29a) nur eine Näherung. Auch hier sind die Quadraturen numerisch auszuführen.

(21) ist bereits von RICHARDSON [*16*], BOHR [*2*] und ENSKOG [*8*] abgeleitet worden.

2. Der Leistungstransport durch Elektronen in der Längsrichtung des Bogens.

Die Elektronen führen in der Längsrichtung der Entladung (in der x-Richtung) ebenfalls einen Leistungstransport entsprechend dem damit verbundenen (als „Nebenbedingung" auftretenden) Stromtransport (I, 27) durch. Wird χ nach (I, 26)

$$\chi(v) = \frac{l(v)}{v} \left\{ \frac{2}{w^2} X + \left[\frac{T}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right] \frac{1}{T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{v^2}{w^2} \frac{1}{T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \right\} f_0 \tag{22}$$

in (6) eingesetzt, so ergibt sich für die pro Flächeneinheit abgeführte Leistung

$$\left.\begin{aligned} W_{ex} &= \frac{1}{3} m n_e w X \int_0^\infty l(v) \frac{v^3}{w^3} F_0 \, dv + \\ &+ \frac{m n_e}{6} \frac{w^3}{T} \left\{ \left[\frac{T}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial T} - \frac{3}{2}\right] \int_0^\infty l(v) \frac{v^3}{w^3} F_0 \, dv + \int_0^\infty l(v) \frac{v^5}{w^5} F_0 \, dv \right\} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

die der Anode zugeführt wird, da durch das elektrische Feld eine Beschleunigung X der Elektronen in Richtung der Anode auftritt. In den Entladungen der Xenon-Kurzbogenlampen als Beispiel tritt noch dazu ein durch einen Temperaturgradienten bedingter Leistungstransport zur Anode hinzu, da nach den Beobachtungen von LARCHÉ [*11*] die kathodennahen Gebiete eine höhere Temperatur als die in der Nähe der Anode befindlichen aufweisen.

Auch bei den temperaturmäßig in der Längsrichtung homogen aufgebauten Langbogen-Entladungen muß W_{ex} noch einen endlichen Wert behalten wegen des ersten Summanden auf der rechten Seite der Gl. (23), der nur von der auftretenden elektrischen Feldstärke abhängig ist. Die Verteilungsfunktion der Elektronen wird durch Anlegung einer Spannung unsymmetrisch, was einen „Wärmestrom" W_{ex} zur Folge haben muß.

Diese zusätzliche Leistungsabgabe W_{ex} ist jedoch bei wandstabilisierten Entladungen allein schon wegen ihres geringen Querschnitts nur klein und wurde für ein besonderes Beispiel [*17*] zu etwa 60 W berechnet.

3. Die WIEDEMANN-FRANZsche Beziehung.

Der unmittelbare Vergleich des nach der BOLTZMANN-LORENTZ-Theorie sich ergebenden Ausdrucks für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_e = \frac{2}{3} e n_e \frac{e}{m} \frac{1}{w} \int_0^\infty l(v) \frac{v}{w} F_0 \, dv \tag{24}$$

mit dem unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der freien Weglänge $\bar{l}_\sigma$ von der Geschwindigkeit v sich ergebenden [*1*]

$$\sigma_e = \frac{2}{3} e n_e \frac{e}{m} \bar{l}_\sigma \overline{\left(\frac{1}{v}\right)} \tag{25}$$

zeigt, daß allgemein als Mittelwert $\bar{l}_\sigma$ definiert werden muß

$$\bar{l}_\sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^\infty l(v) \frac{v}{w} F_0 \, dv . \tag{26}$$

Als Mittelwert der freien Weglänge $\bar{l}_\lambda$ zur Erfassung der Elektronenwärmeleitung dagegen ergibt sich gemäß (20)

$$\bar{l}_\lambda = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \int_0^\infty l(v) \frac{v^3}{w^3} \left[\frac{v^2}{w^2} - A\right] F_0 \, dv \tag{27}$$

mit A nach (11).

Die Verschiedenheit beider Ausdrücke für die jeweilige „freie Weglänge" erklärt sich dadurch, daß die elektrische Leitfähigkeit durch den Transport an Ladung e, unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit v,

charakterisiert, während die Wärmeleitfähigkeit durch den Transport kinetischer Energie $\frac{1}{2} m v^2$, abhängig von v, bedingt ist.

Wird l als unabhängig von v angesehen, so werden dann und nur dann die beiden Ausdrücke (26) und (27) identisch gleich l.

Aus (25) und (26) sowie (19) und (27) folgt sofort die WIEDEMANN-FRANZsche Beziehung

$$\frac{\lambda_e}{\sigma_e} = \frac{\bar{l}_\lambda}{\bar{l}_\sigma} \cdot 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T, \tag{28}$$

die die bekannte Form nur dann annimmt, wenn das Gas als LORENTZ-Gas und die streuenden Zentren als starrelastische Kugeln behandelt, mithin $\bar{l}_\lambda$ und $\bar{l}_\sigma$ als unabhängig von v und damit als gleich angesehen werden können.

In jedem anderen Falle, insbesondere im Falle eines Plasmas, ist

$$\delta = \frac{\bar{l}_\lambda}{\bar{l}_\sigma} \tag{29}$$

nicht gleich 1.

Wird

$$l(v) \sim v^\mu \tag{30}$$

bzw.

$$Q(v) \sim \frac{1}{v^\mu} \tag{30a}$$

angesetzt, so ergibt sich δ in Abhängigkeit von μ in folgender Weise:

Tabelle 1.

μ	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3
δ	$\frac{10}{4}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{8}{4}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{1}{4}$

Unter der Voraussetzung eines LORENTZ-Gases mit Ionen als streuende Zentren ist nach (I, 30) bei Vernachlässigung der logarithmischen Abhängigkeit des GVOSDOVER-Querschnitts von v der Exponent $\mu = 4$, mithin $\delta = 2$.

Dieses (wegen der Unterdrückung des logarithmischen Einflusses nur näherungsweise richtige) Ergebnis ist bereits von RICHARDSON [*16*] und BOHR [*2*] abgeleitet worden, die gezeigt haben, daß für eine abstoßende Kraft als Zentralkraft von der Form

$$P = \frac{K}{r^\nu} \tag{31}$$

allgemein

$$\delta = \frac{\nu}{\nu - 1} \tag{32}$$

st; ν gleich 2 entspricht (nahezu) μ gleich 4, der starrelastische Fall ($\nu \to \infty$) wird durch μ gleich 0 gekennzeichnet.

Für den Fall des Ioneneinflusses allein für eine vorgegebene Xenon-Hochdruckentladung kann durch exakte Ausführung der Quadraturen δ numerisch berechnet werden; es ergab sich für einen Temperaturbereich zwischen 5000 und 8000° K das Verhältnis zu 1,9 mit nur geringer Temperaturabhängigkeit.

Ionen allein als Streuzentren bedingen eine starke Bevorzugung der Elektronen hoher Geschwindigkeit wegen (I, 30), mithin eine Vergrößerung des Verhältnisses des Energietransports im Sinne der Wärmeleitung zur elektrischen Leitung, die lediglich in einem Ladungstransport besteht. Numerisch bedeutungsvoll ist jedoch, daß δ auch unter diesen extremen Voraussetzungen nicht größer als 2 ist.

In einem gewöhnlichen Plasma mittlerer Temperatur, innerhalb dessen also auch der atomare Einfluß noch von Bedeutung sein möge, überlagert sich der Ionenstreuung die atomare Streuung, so daß im allgemeinen eine Verschiebung des μ zu kleineren Werten, d.h. eine Verschiebung des δ zum Werte 1 hin, vor sich gehen wird. Ist etwa der atomare Querschnitt für Elektronen hoher Geschwindigkeit mit dieser stark ansteigend [im Gegensatz zum Ionenquerschnitt (I, 30)], so kann im Mittel der Einfluß der Ionen sogar überkompensiert werden derart, daß $\delta < 1$ wird. Ein solcher Fall liegt z.B., wie die exakte numerische Berechnung lehrt, im Falle eines Xenon-Hochdruckplasmas wirklich vor, da nach Ramsauer und Kollath [*15*] der Wirkungsquerschnitt (und damit auch der Transportquerschnitt Q_a) der Atome für höhere Geschwindigkeiten oberhalb 0,8 eV extrem stark ansteigt. Die Größe δ sinkt jedoch auch hier nicht unter 0,6; dieser kleine Wert kann bereits als ungewöhnlich bezeichnet werden. Im allgemeinen wird δ zwischen 1 und 2 liegen.

Die Wiedemann-Franzsche Beziehung in der vereinfachten Form (mit $\delta = 1$) kann daher als erste Näherung auch für Plasmen angesehen werden [*10*].

Die Definition der Größe δ nach (29), (27) und (26) lehrt, daß sie für $\mu < -3$ ihren Sinn verliert, da in den Integralen (27) und (26) für kleine v mit $v \to 0$ der Nenner schneller gegen Null geht als der Zähler. Dies bedeutet ein Versagen der Lorentz-Methodik allgemein; $\xi\chi(v)$ nach (22) ist in diesen Fällen für kleine v und $v \to 0$ nicht mehr klein gegen f_0 im Gegensatz zur Voraussetzung (I, 7). Dies könnte mithin dann eintreten, wenn gemäß (30a) der Querschnitt $Q(v)$ für kleine v mit $v \to 0$ sehr stark fällt. Da der gleichzeitig vorhandene Einfluß der Ionen gemäß (I, 30) (und auch der Elektronen) ein extrem entgegengesetztes Verhalten aufweist, müßte μ in (30a) für die Atome allein im Gebiet kleiner Geschwindigkeiten erheblich negativ sein, um Schwierigkeiten auftreten zu lassen. Die Messungen von Ramsauer und Kollath [*15*] zeigen, daß die Querschnitte der schweren Edelgase im Gebiet kleiner v mit $v \to 0$ als *steigend* anzusehen sind, so daß für ein Argon-, Krypton-

oder Xenonplasma ein Versagen der LORENTZ-Methodik ausgeschlossen ist. Darüber hinaus dürfte das Verfahren von LORENTZ auf alle anderen Plasmen — allein schon auf Grund des starken Ioneneinflusses — ebenfalls unbedenklich anwendbar sein.

4. Die Ermittlung der Differenz zwischen Elektronentemperatur T_e und Gastemperatur T_g.

Im Hinblick auf die Frage des thermischen Gleichgewichts ist es von Interesse, die Differenz zwischen der Elektronentemperatur T_e und der Gastemperatur T_g abschätzen zu können. Die gesamte elektrische Leistung wird nahezu vollständig von den Elektronen aufgenommen (da der Elektronenstrom praktisch den gesamten Strom darstellt) und diese dann durch Elektronenstreuung auf die Atome und Ionen übertragen. Aus der bekannten aufgewandten elektrischen Leistung L^* ist nach ELENBAAS [*6*] die gesuchte Differenz berechenbar. Es möge hier diese Überlegung unter Berücksichtigung der nicht starrelastisch-kugelförmigen Streuung der Elektronen wiederholt werden.

Der durch Streuung eines Elektrons m unter einem Streuwinkel ϑ am schweren Atom der Masse M_a auf dieses übertragene mittlere Energiebruchteil beträgt [*13*]

$$2\frac{m}{M_a}(1-\cos\vartheta).$$

Ist

$$dW = p(\vartheta)\cdot 2\pi\sin\vartheta\, d\vartheta$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron in den räumlichen Winkel über ϑ gestreut wird, so beträgt der mittlere Bruchteil des Energieverlustes pro Streuprozeß [*13*]

$$2\frac{m}{M_a}\cdot 2\pi\int_{\vartheta_0}^{\pi}(1-\cos\vartheta)\,p(\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta$$

und mit

$$p(\vartheta) = \frac{I(\vartheta)}{Q_0}$$

nach MASSEY und BURHOP [*13*] unter Beachtung von (I, 11a)

$$2\frac{m}{M_a}\frac{Q_a(v)}{Q_{0a}(v)}$$

[$Q_a(v)$ Transport-, $Q_{0a}(v)$ Wirkungsquerschnitt der Atome] unter der Voraussetzung, daß das schwere Teilchen gegenüber dem leichten vollständig ruht.

Da es sich hier um die Betrachtung der Energieübertragung handelt, darf letzteres für eine Hochdruck-Entladung keineswegs angenommen werden. Es muß der Faktor

$$\varrho = \left(1-\frac{T_g}{T_e}\right)$$

hinzugenommen werden, so daß sich

$$q' = 2\frac{m}{M_a}\frac{Q_a(v)}{Q_{0a}(v)}\left(1-\frac{T_g}{T_e}\right)$$

ergibt.

Nach CRAVATH [5] ist statt des elementar-theoretischen Faktors 2 unter Beachtung der Geschwindigkeitsverteilung der betrachteten Teilchen der Faktor $\frac{8}{3}$ zu setzen; mithin ist der übertragene Energiebruchteil schließlich [14]

$$q = \frac{8}{3}\frac{m}{M_a}\frac{Q_a(v)}{Q_{0a}(v)}\left(1-\frac{T_g}{T_e}\right). \tag{33}$$

Wird q mit der mittleren Elektronenenergie $\frac{3}{2}k\,T_e$ und mit der Zahl dZ der „Stöße" der Elektronen der Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ [7]

$$dZ = n_e\,n_a\,Q_a(v)\,v\,F_0\,dv \tag{34}$$

multipliziert, so ergibt sich durch Integration offenbar die gesamte von den Elektronen auf die Atome übertragene Leistung A_a^* je Volumeneinheit zu

$$A_a^* = \frac{8}{3}\frac{m}{M_a}\left(1-\frac{T_g}{T_e}\right)\frac{3}{2}k\,T_e\,n_e\,n_a\int_0^\infty \frac{Q_a(v)}{Q_{0a}(v)}\cdot Q_a(v)\,v\,F_0\,dv; \tag{35}$$

dieselbe Überlegung auf die übertragene Leistung A_i^* je Volumeneinheit angewandt, die den Ionen durch Elektronenstoß übermittelt wird, liefert

$$A_i^* = \frac{8}{3}\frac{m}{M_i}\left(1-\frac{T_g}{T_e}\right)\frac{3}{2}k\,T_e\,n_e\,n_a\int_0^\infty \frac{Q_i(v)}{Q_{0i}(v)}\cdot\frac{n_i}{n_a}\,Q_i(v)\,v\,F_0\,dv. \tag{36}$$

Die Summe der übertragenen Energie muß gleich der aufgewandten elektrischen Leistung je Volumeneinheit L^* sein

$$L^* = A_a^* + A_i^*, \tag{37}$$

so daß sich mit

$$V_a(v) = \frac{Q_{0a}(v)}{Q_a(v)}, \qquad V_i(v) = \frac{Q_{0i}(v)}{Q_i(v)} \tag{38}$$

als Abkürzung unter Beachtung von

$$M_a = M_i = M$$

schließlich ergibt

$$L^* = \frac{8}{3}\frac{m}{M}\frac{3}{2}k(T_e - T_g)\,n_e\,n_a\int_0^\infty v\left(\frac{1}{V_a(v)}\,Q_a(v) + \frac{1}{V_i(v)}\frac{n_i}{n_a}\,Q_i(v)\right)F_0\,dv, \tag{39}$$

eine Gleichung, aus der die Differenz $T_e - T_g$ berechenbar ist.

Hierbei ist der „Wirkungsquerschnitt der Ionen" Q_{0i} gegeben durch

$$Q_{0i} = \pi\,a_0^2, \tag{40}$$

wie sich auf Grund der Definition des Wirkungsquerschnitts (I, 13) mit a_0 als passend definierter oberer Grenze des Stoßparameters a nachweisen läßt.

Die Größe V_a ist größer als 1, die Größe V_i ist es ebenfalls in sehr erheblichem Maße. Daher wird der wirksame Querschnitt in (39) stark verkleinert, was zu einer Vergrößerung von $T_e - T_g$ führt. In einem Hochdruckbogen sind jedoch n_a, n_i und n_e so groß, daß sich in der Bogenachse bei einer Xenon-Hochdruckentladung als Beispiel als Differenz nur 50° ergibt; in den heißeren Randpartien wird als Differenzwert 200° nicht überschritten. Erst am äußersten Rande wird die Differenz wegen des starken Absinkens der Ionenzahl n_i groß, doch kann gezeigt werden, daß diese äußersten Randpartien bereits keine Bedeutung für den Bogenmechanismus sowohl als auch für die Energiebilanz besitzen.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in guter Übereinstimmung mit Folgerungen auf experimenteller Basis [*3*].

Es darf mithin gesagt werden, daß es zweckmäßig erscheint, zur Erfassung der Transporterscheinungen in einem Plasma die BOLTZMANN-LORENTZ-Methodik anzuwenden. Sie liefert eine widerspruchsfreie Definition der Begriffe „Querschnitt" und „freie Weglänge", so daß diese anschaulichen Begriffe der elementaren Gaskinetik auch auf die schwierigeren Verhältnisse in einem Plasma übertragen werden können.

Die hier dargestellten Überlegungen sollen in einer späteren Arbeit rechnerisch auf eine Xenon-Hochdruckentladung als Beispiel angewandt werden.

Herrn Professor Dr. W. MEYER, Herrn Dr. A. LOMPE und Herrn Dr. K. LARCHÉ danke ich herzlich für stete Förderung dieser Arbeiten.

Literatur.

[*1*] BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, Bd. 2. Leipzig 1949. — [*2*] BOHR, N.: Diss. Kopenhagen 1911. — [*3*] BURHORN, FR.: Z. Physik **140**, 440 (1955). — [*4*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The mathematical Theory of non-uniform Gases. Cambridge 1953. — [*5*] CRAVATH, A. M.: Phys. Rev. **36**, 248 (1930). — [*6*] ELENBAAS, W.: The High Pressure Mercury Vapour Discharge. Amsterdam 1951. — [*7*] ENGEL, A. v., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. I. Berlin 1932. — [*8*] ENSKOG, D.: Ann. Phys. (4) **38**, 731 (1912). — [*9*] HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids. New York 1954. — [*10*] HÖCKER, K. H., u. W. FINKELNBURG: Z. Naturforsch. **1**, 305 (1946). — [*11*] LARCHÉ, K.: Z. Physik **132**, 544 (1952). — [*12*] MAECKER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **25**, 293 (1951). — [*13*] MASSEY, H. S. W., and E. H. S. BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford 1952. — [*14*] MEEK, J. M., and J. D. CRAGGS: Electrical Breakdown of Gases. Oxford 1953. — [*15*] RAMSAUER, C., u. R. KOLLATH: Handbuch der Physik, Bd. XXII/2. Berlin 1933. — [*16*] RICHARDSON, O. W.: Phil. Mag. (VI) **23**, 595 (1912). — [*17*] SCHIRMER, H.: Z. angew. Phys. **6**, 3 (1954). — [*18*] WEIZEL, W., u. R. ROMPE: Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig 1949.

Dr. H. SCHIRMER, Berlin NW 87,
Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 127—132 (1955).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg.

Selbstreinigung der Atmosphäre.

Von

O. Haxel und G. Schumann.

(Eingegangen am 11. Juli 1955.)

Die in der Luft vorhandenen natürlichen Radioaktivitäten, also die Folgeprodukte der Ra- und Th-Emanation, lagern sich sofort nach ihrer Entstehung an die immer vorhandenen Aerosole an, so daß diese Aktivitäten als Indikatoren für das Verhalten der Aerosole benutzt werden können. Die Experimente zeigen, daß das langlebige RaD nicht im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Vorprodukten ist. Aus der Größe der Gleichgewichtsstörung läßt sich die mittlere Aufenhaltsdauer des RaD und damit der Aerosole in der unteren Atmosphäre errechnen. Es ergeben sich für diese Aufenthaltsdauern Werte in der Größenordnung von Tagen.

Die Spaltprodukte, die bei Atombombenexplosionen teilweise bis in die Stratosphäre geschleudert werden und oft erst nach Monaten in Bodennähe zur Messung gelangen, zeigen, daß die Aufenthaltsdauer von Aerosolen in höheren Schichten wesentlich größer ist. In diese Schichten gelangen die üblichen technischen Staub- und Nebelpartikelchen jedoch nicht.

Aus Messungen der Ionenbeweglichkeit in Luft weiß man, daß in der Atmosphäre pro cm^3 etwa 10^3 (freies Land) bis einige 10^4 (Großstädte) sog. Großionen enthalten sind. Hierzu kommen noch bis zu 10mal so viel ungeladene sog. Kondensationskerne. Über die Natur dieser Partikel und ihre mittlere Aufenthaltsdauer in der Luft ist so gut wie nichts bekannt. Da die atmosphärische Luft in immer stärkerem Maße mit Aerosolen, z.B. Rauch von Industriebetrieben, Abgasnebel von Verbrennungsmotoren, verseucht wird, ist die Kenntnis der Lebensdauer solcher Teilchen in der Atmosphäre von Interesse.

Bei vielen Aerosolen sind Durchmesser und Ladung so gering, daß weder das Schwerefeld noch das luftelektrische Feld wesentlich zu einer Sedimentation beitragen können. Die Reinigung der Atmosphäre von Aerosolen wird vermutlich in erster Linie durch Niederschläge, Berührung mit dem Erdboden und andere rechnerisch nicht erfaßbare Faktoren bewirkt, so daß die mittlere Verweilzeit dieser Teilchen sich nur experimentell ermitteln läßt. Eine Möglichkeit hierzu eröffnet die natürliche Radioaktivität der Atmosphäre, aus der man eine Indikatormethode herleiten kann. Diese Aktivität rührt bekanntlich[1] von Rn, Tn und ihren Folgeprodukten her. Die Emanationen treten in örtlich und zeitlich wechselnden Mengen aus dem Erdboden, wo sie durch den Zerfall der

[1] Mayer, St., u. E. Schweidler: Radioaktivität. Leipzig u. Berlin 1927.

in allen Gesteinen und Bodenarten enthaltenen U- und Th-Beimengungen entstehen. Die nichtgasförmigen Folgeprodukte der Emanationen lagern sich in der Luft an Aerosole an und können zusammen mit diesen aus der Luft ausgefiltert werden[2,3].

Speziell die Stoffe der Ra-Reihe lassen sich für die Bestimmung der mittleren Aufenthaltsdauer der Aerosolteilchen in der Luft heranziehen. Die Folgeprodukte des Rn sind RaA (Po^{218}) mit 3,05 min Halbwertszeit, RaB (Pb^{214}) mit 26,8 min, RaC (Bi^{214}) mit 19,7 min, RaC′ (Po^{214}) mit $1{,}45 \cdot 10^{-4}$ sec, RaD (Pb^{210}) mit 22a, RaE (Bi^{210}) mit 5d, RaF (Po^{210}) mit 138d. Es zeigt sich, daß RaD und die darauf folgenden Substanzen in der Luft nicht im radioaktiven Gleichgewicht mit den vorhergehenden Substanzen stehen. Also werden die RaD-Atome bzw. die Aerosole, an die sie sich angelagert haben, weitgehend aus der Luft ausgeschieden, bevor sie in RaE übergehen. Aus dem Maß, in dem an dieser Stelle der Zerfallsreihe das radioaktive Gleichgewicht gestört ist, läßt sich die Lebensdauer der Aerosole in der Luft abschätzen.

Man wird annehmen können, daß der nichtradioaktive Vorgang, der RaD aus der Luft entfernt, proportional zur Konzentration vor sich geht, und kann demgemäß eine nichtradioaktive Halbwertszeit

$$\tau' = \ln 2/\lambda'$$

einführen, so daß für die Konzentration C_i der i-ten Substanz der Zerfallsreihe in der Luft mit der Zerfallskonstante λ_i gilt

$$dC_i/dt = C_{i-1}(\lambda_{i-1} + \lambda') - C_i(\lambda_i + \lambda'),$$

d.h. im Gleichgewicht

$$C_D(\lambda_D + \lambda') = C_C(\lambda_C + \lambda') = \cdots.$$

Nach den Messungen ist

$$\lambda_D \ll \lambda' \ll \lambda_C, \lambda_B, \ldots \tag{1}$$

also

$$C_D \lambda' = C_C \lambda_C = C_B \lambda_B = \cdots = A. \tag{2}$$

Diese Gleichgewichtsrelation ist einzusetzen in die Lösung der Differentialgleichung für die Ablagerung der i-ten Substanz auf dem Filter[4]

$$N_i \lambda_i = f \sum_{r=1}^{i} \left(1 - \sum_{s=r}^{i} \frac{\lambda_r \lambda_{r+1} \ldots \lambda_{s-1} \lambda_{s+1} \ldots \lambda_i}{(\lambda_r - \lambda_s)(\lambda_{r+1} - \lambda_s) \ldots (\lambda_{s-1} - \lambda_s)(\lambda_{s+1} - \lambda_s) \ldots (\lambda_i - \lambda_s)} e^{-\lambda_s T} \right) C_r$$

(N_i Zahl der Atome auf dem Filter, f Sauggeschwindigkeit, T Saugzeit, Zählung mit $i = 1$ beginnend beim RaA als erstem ausgefiltertem

[2] Haxel, O.: Z. angew. Phys. 5, 241 (1953).
[3, 4] Schumann, G.: Arch. Met. Geophys. Bioklimatol. A (im Druck).

Rn-Folgeprodukt). In dem sich daraus ergebenden Ausdruck für $N_D \lambda_D$ sind nach (1) zunächst alle Glieder außer denen mit $e^{-\lambda_D T}$ zu vernachlässigen:

$$N_D \lambda_D = f(C_A + C_B + C_C + C_{C'} + C_D)(1 - e^{-\lambda_D T}).$$

Aus (1) folgt ferner, daß man die Aktivität des aus den aufgefangenen Vorprodukten auf dem Filter durch Zerfall entstehenden RaD gegen die des direkt aus der Luft aufgenommenen unberücksichtigt lassen kann. Damit wird, wenn man noch berücksichtigt, daß die Saugzeit T klein gegen die Halbwertszeit des RaD ist,

$$N_D \lambda_D = f C_D \lambda_D T. \tag{4}$$

Die Messungen, über die hier berichtet wird, wurden mit Auslösezählern ausgeführt, wobei die Zählrohre eine Wandstärke von 0,1 mm Al = 27 mg/cm² besaßen. Dabei wird nur die β-Strahlung des RaE gezählt. Die β-Strahlen des RaD selbst sind so energiearm, daß sehr dünne Fenster für die Zählung erforderlich wären. Auf den exponierten Filtern beobachtet man unmittelbar nach Ende der Expositionszeit zunächst die kurzlebige β-Aktivität des RaB + C. Anschließend folgt die ThB + C + C″-Aktivität und dann die für die Messung der RaE-Aktivität sehr unangenehme Spaltproduktaktivität[5–8], die von den Atombombenversuchen herrührt. Diese leider jetzt ständig vorhandene Aktivität ist zwar sehr viel kleiner als die des RaB + C, aber wesentlich höher als die des RaD. Außerdem enthält sie sehr langlebige Komponenten, so daß man viele Monate warten muß, bis die etwa mit $t^{-1,1}$ abfallende Spaltproduktaktivität so weit abgeklungen ist, daß man die RaD-Aktivität abschätzen kann. Analytisch läßt sie sich nicht eliminieren, da sie von einem Gemisch zahlreicher Stoffe erzeugt wird und ihr Abfall eine Überlagerung vieler Exponentialfunktionen darstellt, deren Zahl mit wachsender Zeit allmählich abnimmt. Da man Spaltprodukte (oder Folgeprodukte) mit Halbwertzeiten von Jahren, die zwar sehr selten sind, aber immerhin vorkommen, nicht einwandfrei von RaD trennen kann, ist die schließlich erhaltene langlebige Aktivität eine obere Grenze für die des RaD.

Gemessen wird also die kurzlebige β-Aktivität der Rn-Folgeprodukte

$$A_K = N_B \lambda_B + N_C \lambda_C, \tag{5}$$

wobei darunter der auf das Ende der Expositionszeit extrapolierte Wert verstanden werden soll, und die entsprechende langlebige Aktivität

$$A_L = N_D \lambda_D.$$

[5] Sittkus, A.: Tagung Phys. Ges. Württemberg-Baden-Pfalz April 1954; Phys. Verhandl. **6**, 47 (1955).

[6] Herbst, W., R. Neuwirth u. K. Philipp: Naturwiss. **41**, 152 (1952).

[7] Haxel, O., u. G. Schumann: Naturwiss. **40**, 458 (1953).

[8] Schumann, G.: Z. angew. Phys. (im Druck).

Bei dieser kann man auf die Extrapolation verzichten wegen der langen Halbwertszeit und braucht auch keine Korrektur für den anschließenden RaE-Zerfall anzubringen. Denn dieser erfolgt mit der Halbwertszeit des RaD, und gezählt werden nur die β-Strahlen des RaE.

Für den Gleichgewichtszustand auf dem Filter[9] gilt unter Berücksichtigung von (2)

$$N_i \lambda_i = f A \sum_{r=1}^{i} \lambda_r^{-1}. \tag{6}$$

Es ist zweckmäßig, für die kurzlebige Aktivität $N_B \lambda_B$ zugrunde zu legen, da man wegen $\lambda_A \approx 10\, \lambda_B$ den von C_A herrührenden Anteil in (3) vernachlässigen und in Anbetracht dessen, daß die Saugzeit groß gegen die Halbwertszeit des RaB ist, einfach schreiben kann

$$N_B \lambda_B = f C_B. \tag{7}$$

Aus (5) und (6) folgt

$$A_K = 2{,}66\, N_B \lambda_B.$$

Zur Abschätzung von λ' bestimmt man das Verhältnis der kurzlebigen zur langlebigen Aktivität unter Berücksichtigung von (4), (7) und (8) sowie (2) zu

$$\frac{A_K}{A_L} = \frac{2{,}66\, C_B}{C_D \lambda_D T} = \frac{2{,}66\, \lambda'}{\lambda_B \lambda_D T}$$

und damit wird

$$\lambda' = 1{,}19 \cdot 10^{-3}\, T\, A_K / A_L \qquad [d^{-1}].$$

Die vorliegenden Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. Man kann daraus schließen, daß τ' die Größenordnung von Tagen hat. Darin stimmen die Heidelberger Messungen mit denen von Blifford u. a.[10] auf einem anderen Wege gewonnenen Werten überein. Da A_L wie erläutert als obere Grenze der wahren RaD-Aktivität anzusehen ist, folgt außerdem, daß die für τ' erhaltenen Werte abgesehen von ihren Ungenauigkeiten dem Wesen nach eine obere Grenze liefern. Daß diese obere Grenze bei so niedrigen Werten liegt, rechtfertigt die Bedeutung, die den vorliegenden Ergebnissen beigemessen wird.

Tabelle 1.

Explosionszeit d	Luftmenge m³	A_L cpm	A_K cpm	λ' d^{-1}	τ' d
14,0	660	5	50	0,167	4,1
6,0	316	2	44	0,157	4,4
5,9	676	5	120	0,168	4,1

[9] Schumann, G.: Arch. Met. Geophys. Bioklimatol. A (im Druck).

[10] Blifford, I. H., L. B. Lockhart jr. u. H. B. Rosenstock: J. Geophys. Res. **57**, 499 (1952).

Natürlich handelt es sich um Mittelwerte, während die Einzelwerte als Funktion der Zeit sicher erheblichen Schwankungen unterliegen. Da z.B. die Niederschläge schon eine beträchtliche Menge der kurzlebigen Aktivität aus der Luft entfernen[11], gilt das in entsprechendem Ausmaß auch für das RaD. τ' muß also unter anderem von der Niederschlagstätigkeit und deren zeitlicher Änderung wesentlich abhängen. Aber auch andere Faktoren spielen sicher eine Rolle, etwa der Wind. Insbesondere dürfte eine Verminderung der Aerosolkonzentration in Wäldern eintreten, weil die Aerosole bei der großen Oberfläche der Vegetation sehr leicht auf feste Körper treffen und dort festgehalten werden.

Die hier ermittelte Größenordnung für die Aufenthaltsdauer der Aerosole in der Luft bezieht sich den Meßstellen entsprechend auf die bodennahen Schichten der Atmosphäre. Daß bei größeren Abständen von der Erdoberfläche die Dinge tatsächlich anders liegen, beweisen die Messungen an Aerosolen, deren Aktivität von Spaltprodukten herrührt[12]. In diesem Fall werden künstliche radioaktive Indikatoren durch die Atombombenexplosionen geliefert, deren Produkte in beträchtliche Höhen, teilweise bis in die Stratosphäre geschleudert werden. Genaues über die erreichten Höhen ist nicht bekannt. Es ist jedoch sicher und konnte mittels Filtermessungen immer wieder nachgewiesen werden, daß sich Produkte, die von solchen Ereignissen herrühren, Monate lang in der Luft halten. Bekanntlich erfolgt der Abfall der von den Restprodukten einer Atombombe stammenden Aktivität etwa mit $t^{-1,1}$ und in der ersten Zeit nach der Explosion in recht guter Näherung mit t^{-1}. Das ermöglicht die Bestimmung des Explosionszeitpunktes, vorausgesetzt, daß keine Mischung von Produkten verschiedenen Alters stattgefunden hat bzw. daß die Produkte eines bestimmten Ereignisses größenordnungsmäßig überwiegen.

Man erkennt also sofort das Alter der auf dem Filter aufgefangenen Spaltprodukte an der Schnelligkeit des Abfalls. Wegen des bei älteren Produkten möglicherweise auftretenden Einflusses der Abweichungen des Zeitexponenten von $-1{,}0$ erhält man ein Mindestalter. Zum Beispiel wurden noch im August 1954 Produkte von der Explosion am 5. 5. 54 aufgefangen und im März 1955 befanden sich noch Reste von der Explosion am 24. oder 25. 10. 54 in der Luft. Man sieht daraus, daß es offensichtlich in der höheren Atmosphäre Schichten gibt, in denen sich Aerosole über viele Monate halten können. In diese Höhen dürften allerdings nur solche Aerosole gelangen, die mit großer Energie wie bei Atombombenexplosionen oder Vulkanausbrüchen nach oben geschleudert

[11] Schumann, G.: Arch. Met. Geophys. Bioklimatol. A (im Druck).
[12] Haxel, O., u. G. Schumann: Naturwiss. **40**, 458 (1953).

werden. Die sonstigen Verunreinigungen der Atmosphäre bleiben in jenen bodennahen Schichten, für die das berechnete τ' gilt. Zwischen den hohen Schichten mit großer und den unteren Schichten mit geringer mittlerer Aufenthaltsdauer für Aerosole besteht nur wenig Austausch. Bei den unteren Schichten handelt es sich um diejenigen, in denen die Luft durch lebhaften Vertikalaustausch oft mit der festen Erdoberfläche in Berührung kommt oder der Vorgang der Niederschlagsbildung Aerosole aus der Luft entfernt. Eine Untersuchung der Höhenabhängigkeit der natürlichen und künstlichen Aktivitäten würde für die Probleme der Luftbewegungen bis hinein in die Stratosphäre und vor allem für den Vertikalaustausch, dessen Beobachtung schwierig und dessen Kenntnis noch sehr mangelhaft ist, wertvolle Hinweise bringen.

Professor Dr. O. Haxel und Dr. G. Schumann, Heidelberg,
II. Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 133—144 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg.

Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. I*.

Von

DIETER HEINZE** und CHRISTOPH SCHMELZER***.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Juni 1955.)

Auf photographischem Wege werden die Dämpfungs- und Beugungseigenschaften tiefer Nickelspalte im Sichtbaren untersucht. Die Dämpfung der elektrischen Wellen übertrifft bei gleicher Spaltbreite und Spalttiefe die Dämpfung der magnetischen Wellen um so mehr, je enger und tiefer der Spalt ist. Die Dämpfung der magnetischen Wellen besitzt bei der Wellenlänge $\lambda \simeq 0{,}5\,\mu$ ein flaches Minimum und steigt dann mit wachsender Wellenlänge an. Der Anstieg entspricht dem aus der Höchstfrequenztechnik bekannten Frequenzgang. Die Dämpfung der elektrischen Wellen wird mit wachsender Wellenlänge ebenfalls größer; dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Dämpfung im Mikrowellengebiet bei entsprechendem Verhältnis zwischen Spaltbreite und Wellenlänge. Das Beugungsbild eines tiefen Spaltes zeigt wesentliche Unterschiede zu dem Beugungsbild eines Normalspaltes: Die Ausstrahlung erfolgt praktisch nur in Richtung der Spaltachse. Bei den elektrischen Wellen tritt das Beugungsbild der im Mikrowellengebiet am wenigsten gedämpften LECHER-Welle nicht auf. Die im Mikrowellengebiet übliche Störungsrechnung verliert im Sichtbaren im Falle der elektrischen Wellen ihre Berechtigung. Zur Beschreibung der Lichtausbreitung im tiefen Spalt ist die strenge Lösung der MAXWELLschen Gleichungen erforderlich.

1. Ziel der Untersuchung.

Die vorliegende Untersuchung soll die Lichtdämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Spaltes† (Fig. 1) klären. Bei genauer Kenntnis derselben kann der tiefe Spalt zur Messung kleiner Änderungen des Reflexionsvermögens verwendet werden.

In einem tiefen Spalt wird natürliches Licht gedämpft und teilweise polarisiert. Diese Beobachtung von STEWART [*11*] veranlaßte SIEG und FANT [*8*], die Dämpfung unpolarisierten Lichts in einem Stahlspalt zu untersuchen. SMITH [*10*] dehnte die Versuche auf Kupfer-, Silber-, Gold- und Nickelspalte aus.

* Vorläufige Ergebnisse wurden auf den Physikertagungen in Freiburg (Breisgau) und Bad Nauheim vorgetragen [*2*], [*6*].

** Jetzt Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen (Rhein).

*** Jetzt C. E. R. N. Proton Synchrotron Group, Genf (Schweiz).

† Vgl. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 18, S. 399 (1928).

Theoretische Überlegungen von SIEG [7], die auf der Voraussetzung basieren, daß das Licht am Spalteingang gebeugt und dann bei der Reflexion an den Spaltbacken unter dem Beugungswinkel geschwächt wird, konnten die experimentellen Ergebnisse [8], [10] nicht befriedigend beschreiben.

In neuerer Zeit hat sich THIESSEN [12] mit den Dämpfungseigenschaften eines tiefen Spaltes beschäftigt. Er betrachtete mittels der MAXWELLschen Theorie bei idealer Leitfähigkeit der Spaltwände die Ausbreitung der parallel und senkrecht zum Spalt polarisierten Teilwellen. Nach der Störungsrechnung ergab sich in der Dämpfung beider Wellen

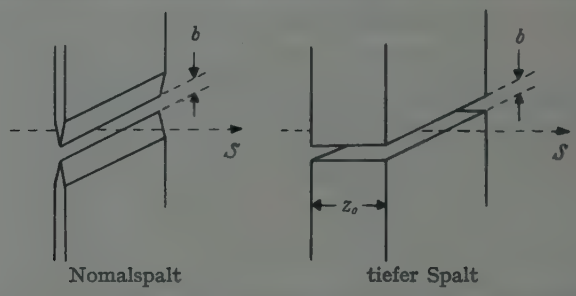


Fig. 1. Normalspalt — tiefer Spalt ($z_0 \gg b$). b Spaltbreite, z_0 Spalttiefe, S Fortpflanzungsrichtung des Lichts

ein charakteristischer Unterschied, mit welchem der an Stahlspalten beobachtete Polarisationseffekt gedeutet wurde.

In einer nach der Durchführung dieser Arbeit erschienenen Untersuchung ergänzen JONES und RICHARDS [3] bei zwei Wellenlängen $\lambda = 0{,}5$ und $1\,\mu$ die von THIESSEN vorliegenden Beobachtungen. Für die Differenzen zwischen den Dämpfungsmessungen und den nach der Störungsrechnung berechneten Dämpfungswerten werden die Vernachlässigung der magnetischen Wellen höherer Ordnung, die Ungenauigkeit der Störungsrechnung im Falle der elektrischen Wellen und Unregelmäßigkeiten in der Spaltgeometrie verantwortlich gemacht. Am Schluß der Arbeit beschreiben JONES und RICHARDS qualitativ und ohne den Versuch einer Deutung Beugungserscheinungen an tiefen Spalten.

2. Methode der Untersuchung.

Zur Bestimmung der Dämpfungseigenschaften eines tiefen Spaltes wurde die Schwächung von parallel und senkrecht zum Spalt linear polarisiertem Licht in Nickelspalten verschiedener Breite und Tiefe als Funktion der Wellenlänge auf photographischem Wege gemessen. Das Auswertungsverfahren bedient sich der von KAISER [4] angegebenen linearen Schwärzungstransformation, welche die Schwärzungskurve in eine neue, weitgehend geradlinige Kennlinie überführt. Zur Festlegung der Transformationskonstanten werden zwei Aufnahmen eines unver-

änderlichen Intensitätsverhältnisses benötigt. Die beiden Aufnahmen müssen in der Weise belichtet werden, daß die eine Belichtung Schwärzungen $S \sim 1$, die zweite Schwärzungen $S \sim 0{,}3$ hervorruft. Der Wert des festen Intensitätsverhältnisses, welches z. B. durch zwei eng benachbarte, verschieden starke Spektrallinien gegeben sein kann, interessiert nicht.

Die Beugungseigenschaften wurden durch photographische Aufnahme der Beugungsbilder bei parallel und senkrecht zum Spalt liegender elektrischer Komponente des einfallenden, linear polarisierten Lichts untersucht.

3. Versuchsanordnung für die Dämpfungsmessungen.

Fig. 2 erläutert die optische Anordnung für die Dämpfungsmessungen. Als Lichtquelle L dient ein Eisenbogen. Das von L ausgehende Licht tritt durch die Linsen O_1 und O_2, beleuchtet die Blende B

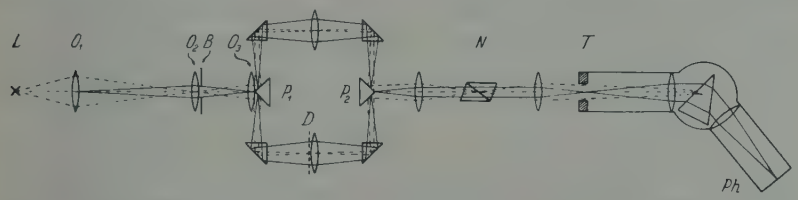


Fig. 2. Versuchsanordnung für die Dämpfungsmessungen. (Der Spektrograph ist gegenüber der übrigen Apparatur mit $L-T$ als Drehachse um 90° gedreht.) L Lichtquelle, D Drahtnetz, O Linsen, N Polarisator, B Blende, T tiefer Spalt, P Prismen, Ph Photoplatte.

und fällt dann auf die Linse O_3 und das Rechteckprisma P_1. Durch die Blende B wird das von den Elektroden herrührende Kontinuum abgehalten. P_1 trennt den auffallenden Lichtstrahl in zwei gleiche Teilstrahlen, von denen der eine durch ein berußtes Drahtnetz D bekannter Extinktion geschwächt wird. Das Nicolsche Prisma N polarisiert die in P_2 wieder zusammengeführten Teilstrahlen, die dann beide gleichmäßig den Spektrographen ausleuchten.

An der Stelle des normalen Spektrographenspaltes befindet sich der tiefe Spalt T. Die Spaltbacken bestanden aus Messing, waren sorgfältig poliert und galvanisch mit einem Nickelüberzug versehen. Mittels Metallfolien wurden die gewünschten Abstände zwischen den Spaltbacken eingestellt. Die Folien wurden so zwischen die Spaltbacken geschoben, daß der Foliengrat in kleine Rillen zu liegen kam. Da die Breite b des tiefen Spaltes direkt nicht gemessen wurde, sondern lediglich die Folienstärke d, war trotz sorgfältigsten Zusammenbaus die Breite des tiefen Spaltes mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Hierauf wird bei dem Vergleich zwischen Experiment und Theorie näher eingegangen.

4. Ausführung der Dämpfungsmessungen.

Belichtet wurde jeweils sowohl bei parallel als auch bei senkrecht zum Spalt liegender elektrischer Komponente des einfallenden Lichtes ($\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}_\perp$). Zwei Aufnahmen mit dem normalen Spektrographenspalt ohne Schwächung des einen Teilstrahls zur Kontrolle der Gleichheit der beiden Teilstrahlen folgten zwei Aufnahmen mit dem schwächenden Drahtnetz. Dann wurde der Normalspalt gegen einen tiefen Spalt ausgewechselt und wiederum ohne und mit Drahtnetz bei beiden Polarisationsrichtungen gemessen. Die Breite des Normalspaltes war dabei jeweils auf die Dicke d der zwischen den Backen des tiefen Spaltes liegenden Folien eingestellt. Abschließend folgte eine zweite Kontrollmessung ohne Drahtnetz mit dem Normalspalt. Alle Aufnahmen mit gleicher Spaltbreite befanden sich auf einer Photoplatte. Die Platten wurden nach den bei der quantitativen Spektralanalyse gebräuchlichen Methoden [*5*] behandelt.

Zur Auswertung war das untersuchte Spektralgebiet (3700 bis 6400 Å) in sieben Frequenzbereiche geteilt; für jeden Bereich war die Kennlinie gesondert zu konstruieren: Die Durchlässigkeit des Drahtnetzes, welches den einen Teilstrahl schwächte, wurde nach LUMMER-BRODHUN gemessen, die den beiden Teilstrahlen zugeordneten Plattenschwärzungen S am Schnellphotometer von C. Zeiss abgelesen und mit Hilfe der SEIDELschen Transformation W die neue Kenngröße P aus dem bei KAISER [*4*] beschriebenen Nomogramm entnommen. Die auf diese Weise gewonnene Kennlinie gab nun für jede Kenngröße P den entsprechenden Intensitätswert.

Die Belichtungszeit variierte von einigen Sekunden bis zu 15 Stunden. Mit Hilfe des experimentell bestimmten SCHWARZSCHILD-Exponenten wurden die Aufnahmen auf gleiche Belichtungszeit reduziert.

5. Ergebnisse und Diskussion der Dämpfungsmessungen.

Die Kurven in den Fig. 3—5 geben das Intensitätsverhältnis I_n/I_t der mit dem Normalspalt und unter Verwendung der tiefen Nickelspalte erhaltenen Spektren als Funktion der Wellenlänge. d kennzeichnet die Spaltbreite. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den Polarisationszustand $\mathfrak{E}$ oder, mit der in der Mikrowellentechnik üblichen Ausdrucksweise, auf magnetische oder H-Wellen, die gestrichelten Kurven auf den Polarisationszustand $\mathfrak{E}_\perp$ oder auf elektrische oder E-Wellen. Bei der Auswertung wurden Schwankungen der Strahlungsintensität der Lichtquelle nicht berücksichtigt; sie können sich als Verschiebung der Kurven parallel zur Ordinatenachse auswirken. Die gemessene Frequenzabhängigkeit wird hierdurch nicht beeinflußt.

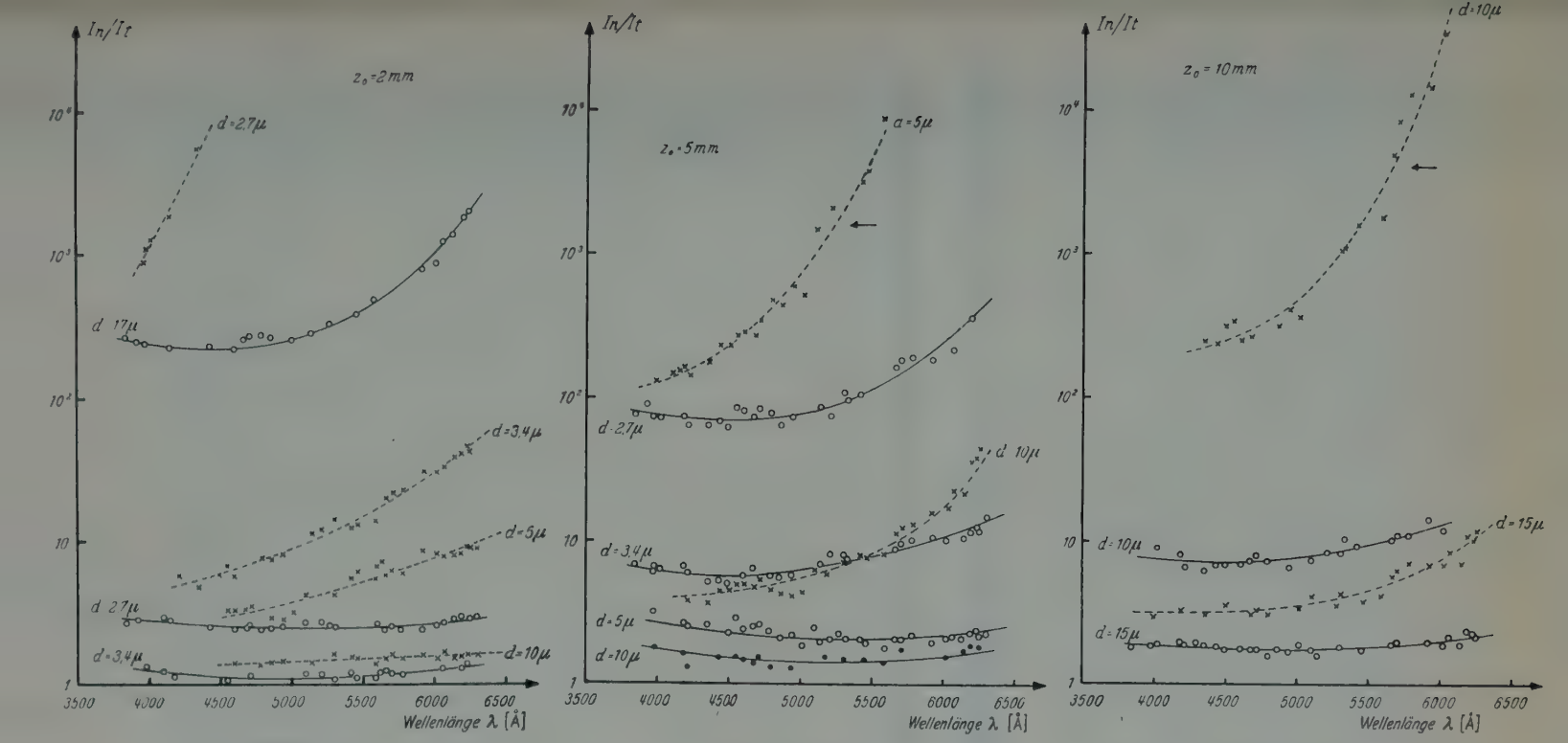


Fig. 3. Spalttiefe $z_0 = 2$ mm.

Fig. 4. Spalttiefe $z_0 = 5$ mm.

Fig. 5. Spalttiefe $z_0 = 10$ mm.

Fig. 3—5. Intensitätsverhältnis des durch einen Normalspalt (Index n) und einen tiefen Nickelspalt (Index t) hindurchgetretenen Lichts als Funktion der Wellenlänge für $\mathfrak{E}_\parallel$ (H-Wellen; ausgezogene Kurven) und $\mathfrak{E}_\perp$ (E-Wellen; gestrichelte Kurven). d Dicke der Folien zwischen den Spaltbacken.

Bei den H-Wellen stimmt der bei langen Wellen gemessene Anstieg der Dämpfung mit wachsender Wellenlänge mit dem Dämpfungsverhalten im Mikrowellengebiet [*9*] überein. Die Störungsrechnung, welche das Dämpfungsverhalten der H- und E-Wellen im Mikrowellengebiet sehr gut beschreibt und dort allein angewendet wird, bleibt für die H-Wellen auch im Sichtbaren gültig, wenn man in dem Ausdruck für den Grenzflächenwiderstand die frequenzunabhängigen elektrischen Größen durch die optischen Konstanten ersetzt. Das flache Dämpfungsminimum im Grünen rührt von dem starken Anstieg des Reflexionsvermögens von Nickel in diesem Spektralgebiet her.

Bei den E-Wellen steht der mit wachsender Wellenlänge gemessene, starke Dämpfungsanstieg bei gleichem Verhältnis zwischen Wellenlänge

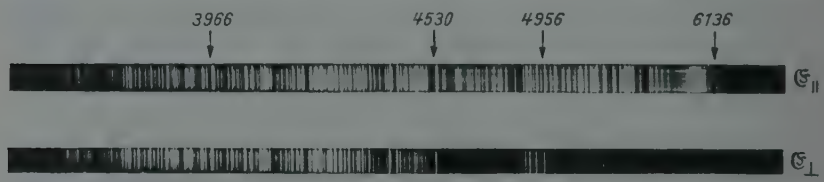


Fig. 6. Unter Verwendung eines 5 μ breiten und 5 mm tiefen Nickelspaltes aufgenommene Eisenspektren, oben bei dem Polarisationszustand $\mathfrak{E}_{\parallel}$ (H-Wellen), unten bei $\mathfrak{E}_{\perp}$ (E-Wellen). Die Belichtungszeit war für $\mathfrak{E}_{\perp}$ um das 90fache länger als für $\mathfrak{E}_{\parallel}$.

und Spaltbreite in Gegensatz zu dem Abfall der Dämpfung im Mikrowellengebiet [*9*]. Hier verliert die Störungsrechnung ihre Berechtigung.

Der ungefähr 5 μ breite und 5 mm tiefe Nickelspalt und der etwa 10 μ breite und 10 mm tiefe Spalt (vgl. die mit Pfeilen gekennzeichneten Kurven in Fig. 4 und 5) zeigen beim Drehen des Polarisators von $\mathfrak{E}_{\parallel}$ in die Lage $\mathfrak{E}_{\perp}$ die schon von THIESSEN [*12*] beobachtete Verfärbung des anfänglich weißen Lichtes in intensives Blau. Fig. 6 zeigt die unter Verwendung des 5 μ breiten und 5 mm tiefen Nickelspaltes erhaltenen Spektren bei dem Polarisationszustand $\mathfrak{E}_{\parallel}$ und $\mathfrak{E}_{\perp}$. Die Belichtungszeiten betrugen für $\mathfrak{E}_{\parallel}$ 10 sec, für $\mathfrak{E}_{\perp}$ 15 min. Der starke Intensitätsabfall gegen das langwellige Ende des unteren Spektrums ist deutlich zu erkennen. Bei geeigneter Dimensionierung wirkt der tiefe Spalt praktisch als Polarisator.

6. Beugungsexperimente.

Bei der Justierung des Spektrographen für die Dämpfungsmessungen fiel auf, daß sich die unter Verwendung eines tiefen Spaltes aufgenommenen Spektren durch eine Verschärfung der Spektrallinien von dem mit dem Normalspalt gewonnenen Spektrum unterscheiden. Dies gab den Anlaß zu einer näheren Untersuchung der Beugung an tiefen Spalten.

Die Beugungsbilder wurden mit der in Fig. 7 veranschaulichten Versuchsanordnung aufgenommen. Das von der Quecksilber-Spektrallampe L ausgehende Licht wird durch den Kondensor 0 telezentrisch gemacht, durchläuft das Farbfilter F, ferner den Vorspalt S und das NICOLsche Prisma N und trifft dann unter dem Winkel β zur Spaltachse auf den tiefen Spalt T. Das Beugungsbild zeichnet sich auf der gegen die Lichtrichtung schwach geneigten Photoplatte Ph praktisch in Polarkoordinaten auf.

Die Breite des für die Beugungsaufnahmen, Fig. 8, verwendeten tiefen Nickelspaltes war aus Intensitätsgründen relativ groß und betrug

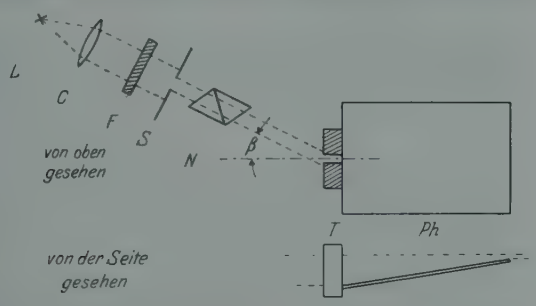


Fig. 7. Versuchsanordnung für die Beugungsaufnahmen. L Lichtquelle, O Kondensor, F Farbfilter, S Vorspalt, N Polarisator, T tiefer Spalt, Ph Photoplatte, β Winkel zwischen Einstrahlungsrichtung und Spaltachse.

etwa 20 μ. Die obere Aufnahme jeder Abbildung gibt das Beugungsbild der H-Wellen, die untere jenes der E-Wellen. Bei Fig. 8a wurde praktisch parallel zur Spaltachse eingestrahlt, bei Fig. 8b und c unter 1° 40′ bzw. 2° 30′ zur Spaltachse. Zum Vergleich zeigt Fig. 9 das Beugungsbild eines etwa 20 μ breiten Normalspaltes.

Übersichtliche Verhältnisse sind bei den H-Wellen zu erwarten, da bei ihnen die Störungsrechnung auch im Sichtbaren Gültigkeit besitzt. Der theoretischen Untersuchung der Beugungseigenschaften kann also bei den H-Wellen die bei idealer Leitfähigkeit der Spaltwände herrschende Amplitudenverteilung der Feldkomponenten über den Spaltquerschnitt [9], vgl. Fig. 10, zugrunde gelegt werden.

Fig. 11 zeigt für einen tiefen Spalt die nach Formeln von BARROW und GREENE [1] berechnete Amplitudenverteilung im Beugungsbild der H_1- bis H_5-Welle. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Verteilung zeigt, daß durch geeignete Einstrahlung und wegen der mit wachsender Ordnungszahl der H-Wellen rasch zunehmenden Dämpfung in Fig. 8a die H_1- oder Grundwelle und in Fig. 8b und c die H_2- bzw. H_3-Welle isoliert wurden. Daß durch Einstrahlung in einen eng begrenzten Winkelbereich einzelne Wellenordnungen bevorzugt angeregt werden können, wird auf Grund der Reziprozität zwischen Anregung und Abstrahlung verständlich.

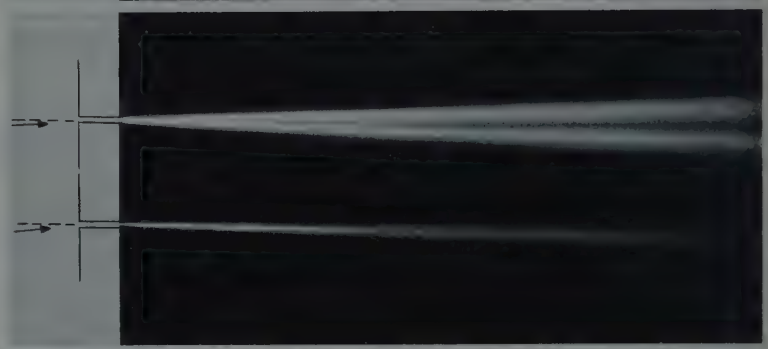


Fig. 8.

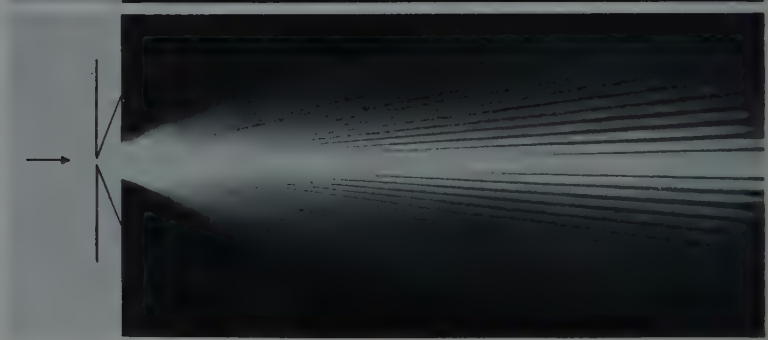


Fig. 9.

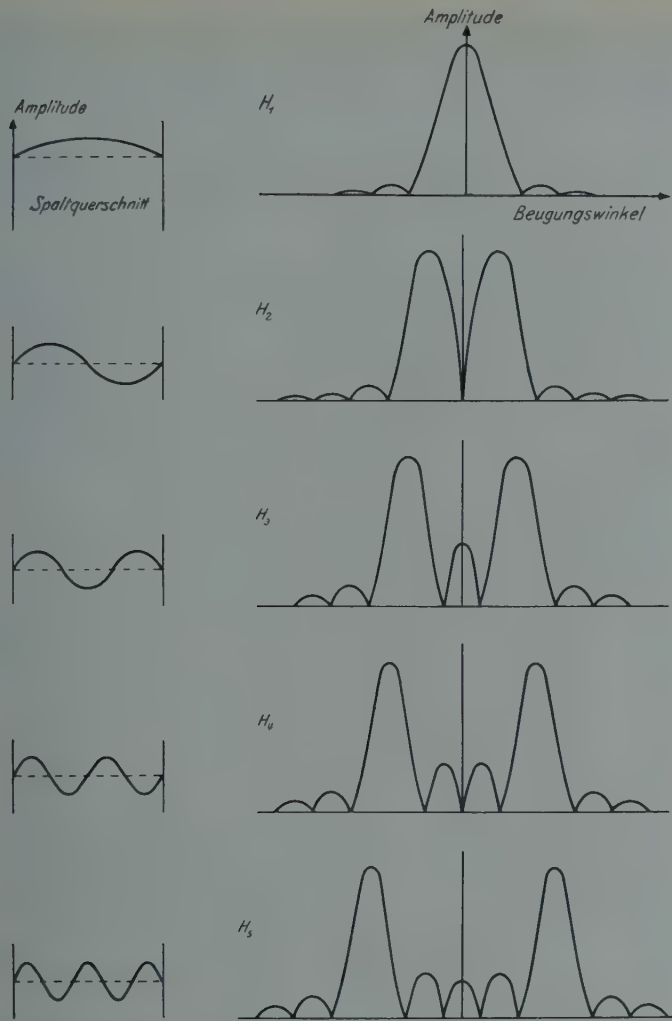


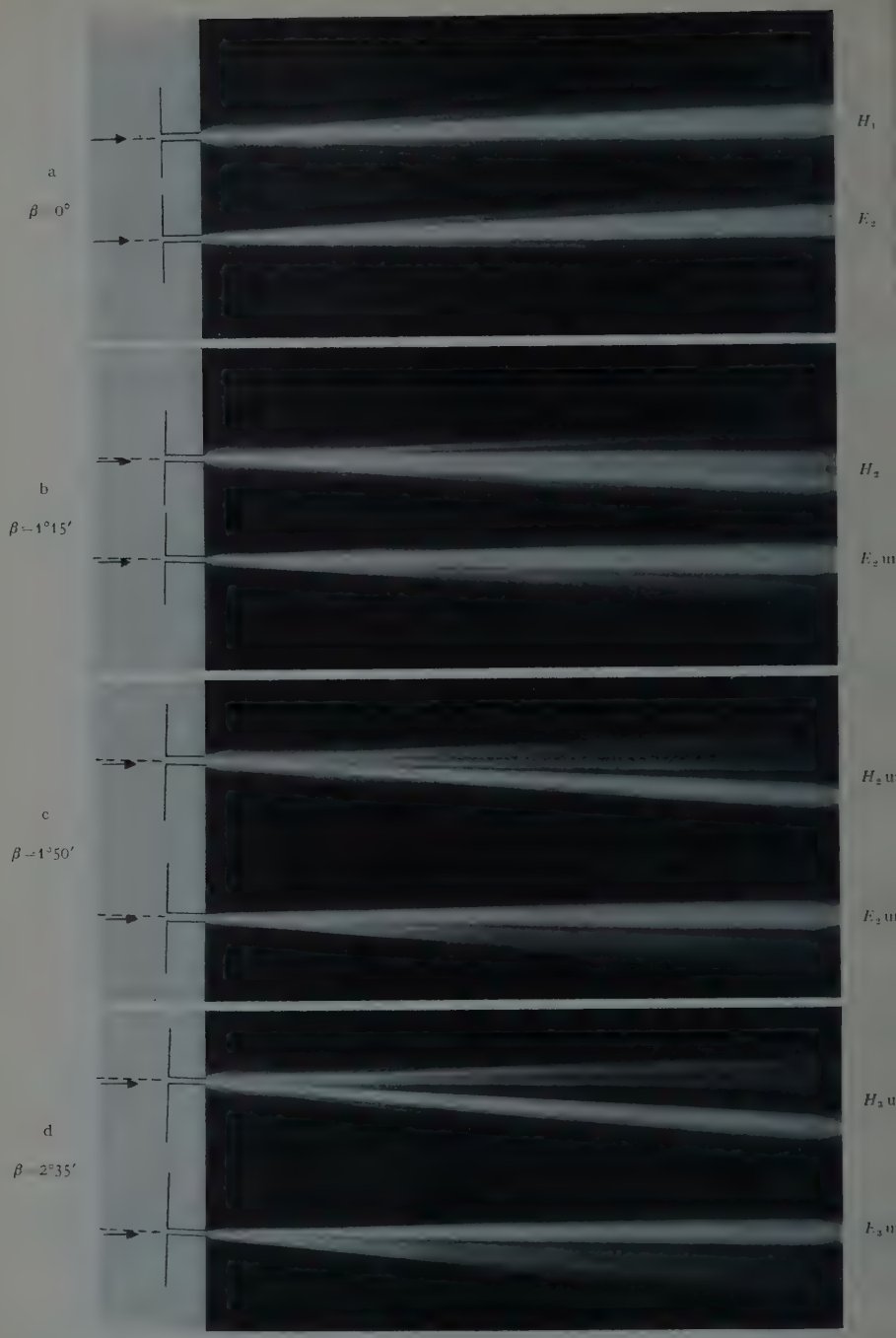
Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 10. Amplitudenverteilung der elektrischen Komponente der H_1- bis H_5-Welle über den Spaltquerschnitt.

Fig. 11. Nach Barrow und Greene [1] berechnete Amplitudenverteilung im Beugungsbild der H_1- bis H_5-Welle als Funktion des Beugungswinkels. Mit $b = 20\,\mu$ und $\lambda = 578$ mμ ergibt sich als Beugungswinkel der Hauptmaxima 0°, 1°40′, 2°30′, 3°20′ und 4°10′.

Fig. 8 a—c. Beugungsbilder eines ungefähr 20 μ breiten und 10 mm tiefen Nickelspaltes; $\lambda = 578$ mμ. Obere Beugungsfigur jeder Abbildung: H-Wellen; untere Beugungsfigur: E-Wellen. Die Beugungsaufnahmen der E-Wellen wurden um das 10fache länger belichtet als die der H-Wellen. Fig. 8a, b und c unterscheiden sich durch den Winkel β zwischen Einstrahlungsrichtung und Spaltachse. Die Belichtungszeiten der Fig. 8a, b und c verhalten sich wie 2:3:18.

Fig. 9. Beugungsbild eines ungefähr 20 μ breiten Normalspaltes; $\lambda = 578$ mμ.


a
β 0°
H_1
E_2
b
β −1°15′
H_2
E_2 u
c
β −1°50′
H_2 u
E_2 u
d
β 2°35′
H_2 u
E_2 u

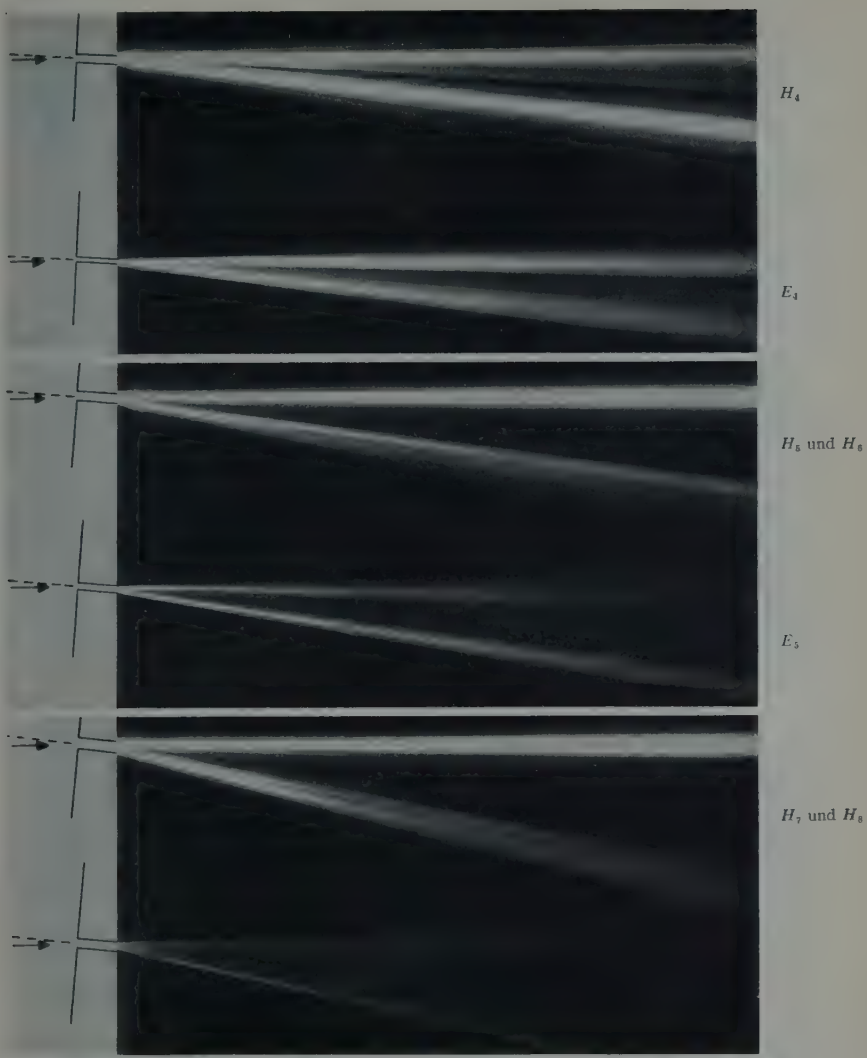


Fig. 12 a—g. Beugungsbilder eines ungefähr 20 μ breiten und 15 mm tiefen Silberspaltes; $\lambda = 578$ mμ. Obere Beugungsfigur jeder Abbildung: H-Wellen; untere Beugungsfigur: E-Wellen. Die Beugungsaufnahmen der E-Wellen wurden um das 3fache länger belichtet als die der H-Wellen. Links neben den Abbildungen ist der Winkel β zwischen Einstrahlungsrichtung und Spaltachse angegeben. Die Belichtungszeit von a—g war im Gegensatz zu Fig. 8 konstant.

Die Beugungsbilder der E-Wellen unterscheiden sich wesentlich von jenen der H-Wellen. Auf Grund der Verhältnisse im Mikrowellengebiet, wo die E_0- oder LECHER-Welle die geringste Dämpfung besitzt, erwartet man das Auftreten des Beugungsbildes dieser Welle, welches entsprechend der konstanten Amplitude der Feldkomponenten über

den Spaltquerschnitt dem Beugungsbild des Normalspaltes gleicht. Wie die Dämpfung zeigt auch die Beugung der E-Wellen im Sichtbaren vom Verhalten im Mikrowellengebiet Abweichungen, zu deren Beschreibung die exakte Lösung der Wellenausbreitung im tiefen Spalt durch Integration der MAXWELLschen Gleichungen bei endlicher Leitfähigkeit der Spaltwände erforderlich ist*.

Bei größerem Reflexionsvermögen der Spaltwände, d.h. geringerer Dämpfung, können mehrere Wellenordnungen gleichzeitig am Spaltausgang existieren, die dann untereinander interferieren. Die Fig. 12, welche mit einem etwa 20 μ breiten und 15 mm tiefen Silberspalt aufgenommen wurden, geben ein Beispiel. Eine Analyse der Beugungsbilder der H-Wellen gelingt, wenn man berücksichtigt, daß die beiden Hauptmaxima der Beugungsfigur bei ungeradzahliger Ordnung der Welle gleichphasig, bei geradzahliger Ordnung gegenphasig sind. Dies hat zur Folge, daß sich bei der Anregung einer Welle geradzahliger und einer Welle ungeradzahliger Ordnung die Hauptmaxima dieser Wellen auf der einen Seite addieren, auf der anderen Seite subtrahieren. In Fig. 12 wurden diejenigen Ordnungen, aus denen sich die Beugungsfiguren im wesentlichen zusammensetzen, auf der rechten Seite angegeben. Die Gesetzmäßigkeiten der E-Wellen werden im II. Teil dieser Untersuchung diskutiert.

Literatur.

[*1*] BARROW, W. L., and F. M. GREENE: Proc. Inst. Radio Engrs. **26**, 1498 (1938). — [*2*] HEINZE, D., u. CH. SCHMELZER: Phys. Verh. **1**, 30 (1950). — [*3*] JONES, R. V., and J. C. S. RICHARDS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **225**, 122 (1954). — [*4*] KAISER, H.: Spectrochim. Acta **3**, 159 (1948). — [*5*] MORITZ, H.: Spektrochemische Betriebsanalyse. Stuttgart: Ferdinand Enke 1946. — [*6*] SCHMELZER, CH.: Phys. Verh. **1**, 99 (1950). — [*7*] SIEG, L. P.: J. Opt. Soc. Amer. **9**, 201 (1924). — [*8*] SIEG, L. P., and A. T. FANT: J. Opt. Soc. Amer. **5**, 218 (1921). — [*9*] SLATER, J. C.: Microwaves Transmission, S. 146. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1942. — [*10*] SMITH, C. R.: J. Opt. Soc. Amer. **7**, 1069 (1923). — [*11*] STEWART, G. W.: Phys. Rev. **5**, 73 (1915). — [*12*] THIESSEN, G.: Optik **2**, 266 (1947).

Dr. D. HEINZE, Heidelberg, Mittlerer Gaisberg 9.
Professor Dr. CH. SCHMELZER, Vésenaz-Genève (Schweiz).

* Vgl. den II. Teil dieser Arbeit.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 145—160 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg.

Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. II.

Von

DIETER HEINZE* und CHRISTOPH SCHMELZER**.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Juni 1955.)

Die Lichtausbreitung in einem tiefen Metallspalt wird durch Integration der MAXWELLschen Gleichungen bei endlicher Leitfähigkeit der Spaltwände streng behandelt. Die exakte Lösung der MAXWELLschen Gleichungen unterscheidet sich im Sichtbaren im Falle der H-Wellen nicht von dem Ergebnis der in der Höchstfrequenztechnik üblichen Störungsrechnung. Dagegen ergeben sich im Falle der E-Wellen wesentliche Unterschiede: Die Dämpfung der E-Wellen erreicht bei genügend hoher Frequenz ein Maximum und fällt dann mit $\omega^{\frac{5}{2}}$ ab. Eine Ausnahme bildet die Dämpfung der LECHER-Welle und der Welle E_1, die von Proportionalität mit $\omega^{\frac{1}{2}}$ übergeht zu Proportionalität mit ω^2; die LECHER-Welle und die Welle E_1 wandeln sich in an die Spaltwände gebundene ZENNECKsche Oberflächenwellen um. Die am wenigsten gedämpfte E-Welle im Sichtbaren ist nunmehr die Welle E_2. Zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen ergibt sich gute Übereinstimmung.

1. Ziel der Untersuchung.

Die im I. Teil dieser Untersuchung [2] mitgeteilten Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes konnten durch die im Mikrowellengebiet übliche Störungsrechnung nicht befriedigend beschrieben werden. Durch strenge Integration der MAXWELLschen Gleichungen bei endlicher Leitfähigkeit der Spaltwände soll Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie erreicht werden.

2. Wellengleichung und Randbedingungen.

Gegenstand der Betrachtungen ist die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem homogenen, unendlich tiefen Metallspalt.

Der Feldzustand von elektromagnetischen Wellen im Vakuum bei mit der Kreisfrequenz ω periodischer Zeitabhängigkeit wird durch die MAXWELLschen Gleichungen beschrieben:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -i\omega\mu_0 \mathfrak{H} \\ \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= i\omega\varepsilon_0 \mathfrak{E} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

* Jetzt Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G. Ludwigshafen (Rhein).

** Jetzt C. E. R. N. Proton Synchrotron Group, Genf (Schweiz).

$\mu_0 = 1{,}256 \cdot 10^{-8}$ Volt · sec/Amp · cm und $\varepsilon_0 = 8{,}859 \cdot 10^{-14}$ Amp · sec/Volt · cm sind die Induktions- und Influenzkonstante. i ist die imaginäre Einheit.

Aus (1) folgt für das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ die Wellengleichung

$$\Delta \mathfrak{E} + k^2 \mathfrak{E} = 0 \tag{2}$$

mit

$$k = \omega (\mu_0 \varepsilon_0)^{\frac{1}{2}} \quad \text{als Wellenzahl.}$$

Zu Gl. (2) tritt die Nebenbedingung

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 \tag{3}$$

und die Randbedingung

$$\mathfrak{E}_{\text{tang}} = W \cdot \mathfrak{H}_{\text{tang}}, \tag{4}$$

welche an den Grenzflächen Vakuum—Metall erfüllt sein muß. W ist der Grenzflächenwiderstand (surface impedance).

Fortpflanzungsrichtung der Wellen sei die z-Richtung. Dann kann die z-Abhängigkeit des Vektorfeldes $\mathfrak{E}$ separiert werden, d.h.

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{A}(x, y) \exp(-i h z). \tag{5}$$

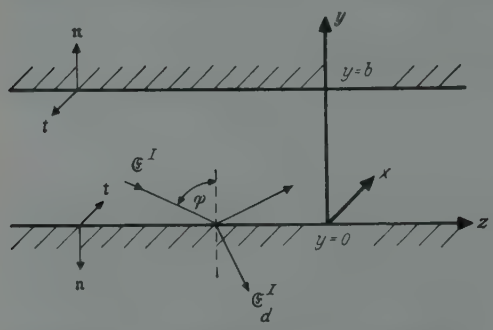


Fig. 1. Lage der Koordinaten x, y, und z. Spaltwände bei $y = 0$ und $y = b$. $\mathfrak{n}$ Normaleneinheitsvektor, $\mathfrak{t}$ Tangenteneinheitsvektor, φ Einfallswinkel der Welle $\mathfrak{E}^I$.

h ist die Fortpflanzungskonstante der Wellen im Spalt. Nach (2) und (5) genügt $\mathfrak{A}(x, y)$ der Wellengleichung

$$\Delta \mathfrak{A} + \gamma^2 \mathfrak{A} = 0$$

mit

$$\gamma^2 = k^2 - h^2. \tag{6}$$

Der Parameter γ stellt bei ideal leitenden Spaltwänden die Grenzwellenzahl im Spalt dar.

Faßt man in $\mathfrak{B}$ die Transversalkomponenten des Vektorfeldes $\mathfrak{A}$ zusammen

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{B} + A_z \cdot \mathfrak{z},$$

so folgt nach MÜLLER [3] als Wellengleichung für $\mathfrak{B}$

$$\Delta \mathfrak{B} + \gamma^2 \mathfrak{B} = 0 \tag{7}$$

mit den Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{B}\,\mathfrak{t}) &= (\mathfrak{z} \operatorname{rot} \mathfrak{B})\, i\, W/\omega \mu_0 \\ \operatorname{div} \mathfrak{B} &= \{\partial (\operatorname{div} \mathfrak{B})/\partial n - h^2 (\mathfrak{n}\,\mathfrak{B})\}\, i\, W/\omega \mu_0 . \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Lage des Normaleneinheitsvektors $\mathfrak{n}$ und des Tangenteneinheitsvektors $\mathfrak{t}$ an den beiden Spaltwänden zeigt Fig. 1.

Aus den Eigenlösungen des Randwertproblems (7,8) ergibt sich das elektrische und magnetische Feld im Spalt zu [3]

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= D\{\mathfrak{B} - (i/h)\mathfrak{z}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B}\}\exp(-i\,h\,z) \\ \mathfrak{H} &= (i\,D/\omega\,\mu_0)\{\mathrm{rot}\,\mathfrak{B} - (i/h)\,[\mathfrak{z}\times(k^2\mathfrak{B} - \mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{B})]\}\exp(-i\,h\,z) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

D ist ein beliebiger Amplitudenfaktor.

3. Der Grenzflächenwiderstand.

Zur Bestimmung des Grenzflächenwiderstandes W betrachten wir eine in der yz-Ebene fortschreitende Transversalwelle, die unter dem Einfallswinkel φ auf die Grenzfläche $y=0$, vgl. Fig. 1, fällt; diese Welle wird mit $\mathfrak{E}^{\mathrm{I}}$ bezeichnet. Die elektrischen und optischen Eigenschaften des Metalls sind durch die statische spezifische elektrische Leitfähigkeit σ in $\mathrm{Amp}\cdot\mathrm{Volt}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$, die statische Dielektrizitätskonstante ε und die magnetische Permeabilität μ bzw. durch die optischen Konstanten n (Brechungsindex), $\varkappa$ (Absorptionsindex) und $n\varkappa$ (Absorptionskoeffizient) gekennzeichnet. Derjenige Teil der Welle $\mathfrak{E}^{\mathrm{I}}$, der in das Metall eindringt, wird im optischen Gebiet wie folgt beschrieben [4]:

$$\mathfrak{E}_d^{\mathrm{I}}(x, y, z) = \mathfrak{E}(x)\cdot\exp\{i\,y\,k\,[(n - i\,n\,\varkappa)^2 - \sin^2\varphi]^{\frac{1}{2}} - i\,z\,k\sin\varphi\}. \tag{10}$$

Im Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes gilt dagegen:

$$\mathfrak{E}_d^{\mathrm{I}}(x, y, z) = \mathfrak{E}(x)\cdot\exp\{i\,y\,k\,[\varepsilon\,\mu - i\,\sigma\,\mu/\omega\,\varepsilon_0 - \sin^2\varphi]^{\frac{1}{2}} - i\,z\,k\sin\varphi\} \tag{11}$$

Im Falle eines gut leitenden Metalls und bei genügend großer Wellenlänge können in Gl. (11) $\varepsilon\mu$ und $\sin^2\varphi$ neben $\sigma\mu/\omega\,\varepsilon_0$ vernachlässigt werden. Dann errechnet sich aus den Maxwellschen Gleichungen der Grenzflächenwiderstand W nach Gl. (4) für alle Einfallswinkel zu

$$W = (1 + i)\,[\mu_0\mu\,\omega/2\sigma]^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

Auch im Optischen ergibt sich für den Grenzflächenwiderstand unter allgemeinen Bedingungen ein einfacher Ausdruck nur bei Vernachlässigung von $\sin^2\varphi$. Dies ist bei Metallen gerechtfertigt, bei welchen $|n^2 - n^2\varkappa^2| \gg 1$ ist. Man erhält dann

$$W = (n + i\,n\,\varkappa)\,[\mu_0\mu\,c/(n^2 + n^2\varkappa^2)] \tag{13}$$

Bei senkrecht zur Einfallsebene linear polarisiertem Licht gilt dagegen streng

$$W = \mu_0\mu\,c\,[(n - i\,n\,\varkappa)^2 - \sin^2\varphi]^{-\frac{1}{2}}. \tag{14}$$

4. Strenge Integration der Wellengleichung bei endlicher Leitfähigkeit der Spaltwände.

Unter der Voraussetzung, daß der tiefe Spalt genügend hoch ist, die Spaltwände also auch in x-Richtung praktisch unendlich ausgedehnt sind, können wir alle Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes als unabhängig von x annehmen. Unser Problem stellt in diesem Fall ein eindimensionales Randwertproblem dar. Die Lösung von (7) lautet dann:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_1 \exp(i\gamma y) + \mathfrak{B}_2 \exp(-i\gamma y) \tag{15}$$

$\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}_2$ sind Konstanten.

Die Lösung (15) muß die Randbedingungen (8) erfüllen. Mit der ersten Randbedingung erhalten wir an der Platte $y = b$:

$$\left.\begin{array}{l} (1 + W\gamma/\omega\mu_0)\exp(i\gamma b)\,\mathfrak{B}_{1x} + (1 - W\gamma/\omega\mu_0)\exp(-i\gamma b)\,\mathfrak{B}_{2x} = 0 \\ \text{an der Platte } y = 0: \\ (1 - W\gamma/\omega\mu_0)\qquad \mathfrak{B}_{1x} + (1 + W\gamma/\omega\mu_0)\qquad \mathfrak{B}_{2x} = 0. \end{array}\right\} \tag{16}$$

Die Gln. (16) haben nur dann eine nicht triviale Lösung, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, d. h. es muß gelten:

$$(1 - W\gamma/\omega\mu_0) = \pm(1 + W\gamma/\omega\mu_0)\exp(i\gamma b). \tag{17}$$

Ganz analog ergibt sich mit der zweiten Randbedingung als Forderung für die nicht triviale Lösung

$$(1 - W\omega/\gamma\mu_0 c^2) = \pm(1 + W\omega/\gamma\mu_0 c^2)\exp(i\gamma b) \tag{18}$$

Die Gln. (17) und (18) genügen nur in den Grenzfällen $\gamma = k$ und $W = 0$, die uns physikalisch nicht interessieren, beiden Randbedingungen. Im allgemeinen widersprechen sich die Gln. (17) und (18). Da beide Randbedingungen befriedigt sein müssen, gilt entweder Gl. (17) mit $\mathfrak{B}_y \equiv 0$ oder Gl. (18) mit $\mathfrak{B}_x \equiv 0$.

Im ersten Fall folgt mit $\mathfrak{B}_y = 0$ aus den Gln. (9) und unter Benutzung der Gln. (6) und (7) $\mathfrak{H}_x \equiv \mathfrak{E}_y \equiv \mathfrak{E}_z \equiv 0$ und

$$\left.\begin{array}{lll} \mathfrak{E}_x = & D & \mathfrak{B}_x \quad \exp(-ihz) \\ \mathfrak{H}_y = & (hD/\omega\mu_0) & \mathfrak{B}_x \quad \exp(-ihz) \\ \mathfrak{H}_z = & -(iD/\omega\mu_0) & (\partial\mathfrak{B}_x/\partial y)\exp(-ihz). \end{array}\right\} \tag{19}$$

Die Lösungen sind *magnetische oder H-Wellen.*

Ganz analog folgt im zweiten Fall mit $\mathfrak{B}_x = 0$ $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}_z = 0$ und

$$\left.\begin{array}{lll} \mathfrak{H}_x = & -(D\omega/c^2\mu_0 h) & \mathfrak{B}_y \quad \exp(-ihz) \\ \mathfrak{E}_y = & D & \mathfrak{B}_y \quad \exp(-ihz) \\ \mathfrak{E}_z = & -(iD/h) & (\partial\mathfrak{B}_y/\partial y)\exp(-ihz). \end{array}\right\} \tag{20}$$

Es handelt sich also um *elektrische oder E-Wellen.*

Die Gln. (17) und (18) sind strenge Lösungen unseres Problems; wir können sie zusammenfassen in:

$$\gamma - x = \pm (\gamma + x) \exp (i \gamma b) \tag{21}$$

mit

$$x = \left\{ \begin{array}{ll} \omega \mu_0 / W & \text{für die } H\text{-Wellen} \\ W \omega / \mu_0 c^2 & \text{für die } E\text{-Wellen.} \end{array} \right\} \tag{22}$$

Zur Lösung bilden wir die Umkehrfunktion von (21) und bestimmen den Wertevorrat der Funktion $\gamma = f(x)$; zu vorgegebenem γ kann dann x berechnet werden.

Für das positive Vorzeichen in (21) erhalten wir

$$x = - i \gamma \operatorname{tg} (b \gamma / 2), \tag{23}$$

für das negative Vorzeichen

$$x = i \gamma \operatorname{ctg} (b \gamma / 2). \tag{24}$$

Zerlegt man γ in seinen Real- und Imaginärteil, $\gamma = \gamma_r + i \gamma_i$, und setzt man $b \gamma_r = \bar{\gamma}_r$ und $b \gamma_i = \bar{\gamma}_i$, so gehen (23) und (24) über in:

$$x b = \frac{(\bar{\gamma}_r \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \pm \bar{\gamma}_i \sin \bar{\gamma}_r) + i (\bar{\gamma}_i \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \mp \bar{\gamma}_r \sin \bar{\gamma}_r)}{\pm \cos \bar{\gamma}_r + \operatorname{Cof} \bar{\gamma}_i}. \tag{25}$$

Bei zwei Vorzeichen bezieht sich das obere auf Gl. (23), das untere auf Gl. (24).

Für die *H-Wellen* folgt nun aus (25) mit (22) und (12)

$$(1 - i) b (\sigma \mu_0 \omega / 2)^{\frac{1}{2}} = \frac{(\bar{\gamma}_r \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \pm \bar{\gamma}_i \sin \bar{\gamma}_r) + i (\bar{\gamma}_i \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \mp \bar{\gamma}_r \sin \bar{\gamma}_r)}{\pm \cos \bar{\gamma}_r + \operatorname{Cof} \bar{\gamma}_i}. \tag{26}$$

Real- und Imaginärteil haben auf der linken Seite von Gl. (26) entgegengesetztes Vorzeichen, folglich muß gelten:

$$\operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i = \pm \sin \bar{\gamma}_r (\gamma_r - \gamma_i) / (\gamma_r + \gamma_i). \tag{27}$$

Es ist also möglich, für vorgegebenen Realteil von γ den zugehörigen Imaginärteil zu bestimmen. Aus Gl. (26) kann dann die zugeordnete Frequenz bzw. Leitfähigkeit berechnet werden.

Für die *E-Wellen* ergibt sich in Analogie zu den *H*-Wellen

$$\frac{(1 + i) \omega^{\frac{3}{2}} b}{c^2 (2 \sigma \mu_0)^{\frac{1}{2}}} = \frac{(\bar{\gamma}_r \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \pm \bar{\gamma}_i \sin \bar{\gamma}_r) + i (\bar{\gamma}_i \operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i \mp \bar{\gamma}_r \sin \bar{\gamma}_r)}{\pm \cos \bar{\gamma}_r + \operatorname{Cof} \bar{\gamma}_i} \tag{28}$$

Real- und Imaginärteil sind auf der linken Seite von (28) gleich, also muß gelten:

$$\operatorname{Sin} \bar{\gamma}_i = \mp \sin \bar{\gamma}_r (\gamma_r + \gamma_i) / (\gamma_r - \gamma_i). \tag{29}$$

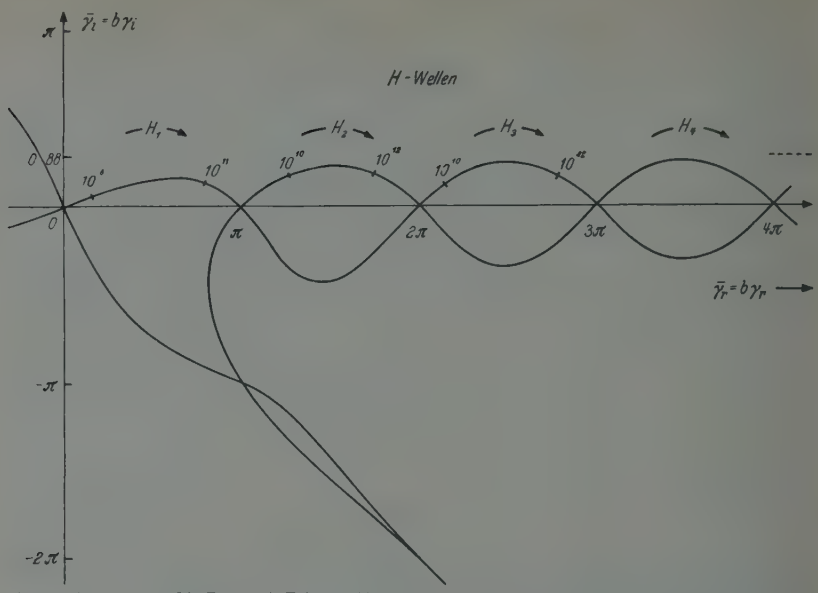


Fig. 2. Die Funktion $\mathfrak{Sin}\,\bar{\gamma}_i = \pm \sin \bar{\gamma}_r (\gamma_r - \gamma_i)/(\gamma_r + \gamma_i)$. Die Pfeile zeigen den Frequenzgang von $0 \to \infty$. So ist z. B. im Punkt $\gamma = \pi/b$ der Welle H_1 die Kreisfrequenz $\omega = \infty$, der Welle H_3 die Kreisfrequenz $\omega = 0$ zugeordnet. Die Zehnerpotenzen geben Werte für ω, die mit $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm und $\sigma = 1{,}47 \cdot 10^5$ Amp · Volt^{-1} · cm^{-1} (Nickel, 18° C) berechnet wurden. $\bar{\gamma}_i = 0{,}88$ ist die Ordinate des Maximums der Funktion für $\bar{\gamma}_r \to \infty$.

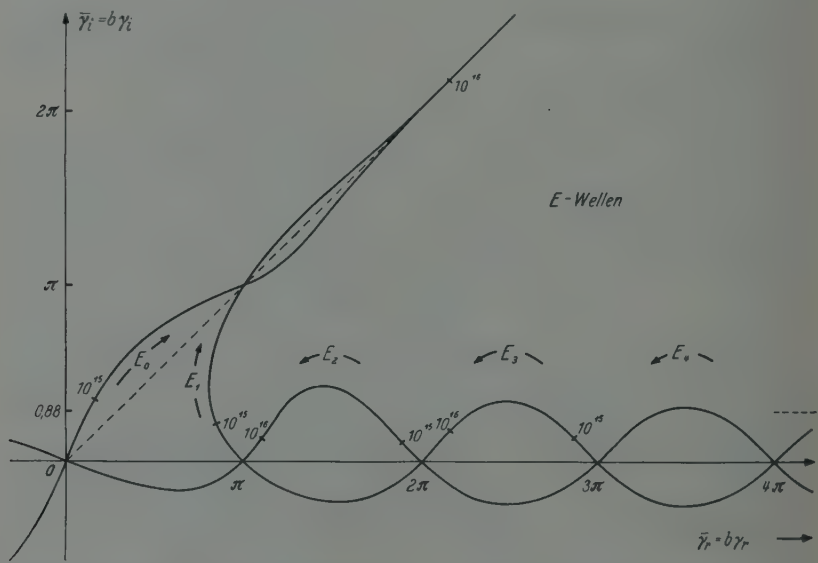


Fig. 3. Die Funktion $\mathfrak{Sin}\,\bar{\gamma}_i = \mp \sin \bar{\gamma}_r (\gamma_r + \gamma_i)/(\gamma_r - \gamma_i)$. Die Pfeile zeigen den Frequenzgang von $0 \to \infty$. So ist z. B. im Punkt $\gamma = \pi/b$ der Welle E_1 die Kreisfrequenz $\omega = 0$, der Welle E_2 die Kreisfrequenz $\omega = \infty$ zugeordnet. Die Zehnerpotenzen geben Werte für ω, die mit $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm und $\sigma = 1{,}47 \cdot 10^5$ Amp · Volt^{-1} · cm^{-1} (Nickel, 18° C) berechnet wurden. $\bar{\gamma}_i = 0{,}88$ ist die Ordinate des Maximums der Funktion für $\bar{\gamma}_r \to \infty$.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Funktionen (27) bzw. (29). Fig. 3 geht durch Spiegelung an der Abszissenachse in Fig. 2 über. Beiden Funktionen kommt nur für $\gamma_r \gamma_i \geqq 0$ physikalische Bedeutung zu, da nur dann der Imaginärteil der Fortpflanzungskonstanten, die Dämpfungskonstante, negativ und die Frequenz positiv ist. Wir können unsere Untersuchung also auf den ersten Quadranten beschränken.

Wie schon unmittelbar aus Gl. (21) ersichtlich, ergeben sich bei der Kreisfrequenz $\omega = 0$, d.h. also auch $x = 0$, für γ rein reelle Werte:

$$\gamma_0 = m\pi/b \qquad m = 0, 1, 2, 3, \ldots.$$

Für $\omega = \infty$ genügen neben

$$\gamma_r = \gamma_i = \infty$$

ebenfalls die reellen Werte

$$\gamma_\infty = m\pi/b \qquad m = 0, 1, 2, 3, \ldots.$$

der Gl. (21).

Die Fig. 2 und 3 veranschaulichen, wie den Kurvenstücken zwischen je zwei reellen γ-Werten die einzelnen E- und H-Wellen zuzuordnen sind. Auf jedem dieser Kurvenstücke durchläuft die Kreisfrequenz stetig sämtliche Werte zwischen 0 und ∞. Für jede Welle sind zwei Kreisfrequenzen ω eingezeichnet, die mit der Spaltbreite $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm und der Leitfähigkeit $\sigma = 1{,}47 \cdot 10^5$ Amp $\cdot$ Volt$^{-1} \cdot$ cm^{-1} berechnet wurden.

Die Indizierung der Wellen wurde aus der Mikrowellentechnik übernommen, wo die Wellen nach der Ordnungszahl m desjenigen reellen γ-Wertes benannt werden, von welchem bei idealer Leitfähigkeit der Spaltwände die Störungsrechnung ausgeht. Bei den H-Wellen ist dies der sehr hohen Frequenzen, bei den E-Wellen der sehr niederen Frequenzen zugeordnete γ-Wert.

5. Näherungen als Grenzfälle der strengen Lösung.

Gl. (21) enthält als Grenzfälle die aus der Hochfrequenztechnik bekannten Näherungen, ferner die von Thiessen [7] unter speziellen Voraussetzungen abgeleiteten Formeln. Entwickelt man Gl. (21) an der Stelle $x = 0$ bzw. $1/x = 0$ nach Potenzen von x bzw. $1/x$, so ergibt sich mit $\gamma_0 = m\pi/b$

$$\gamma = \gamma_0 (1 + 2i\, x/b\, \gamma_0^2 + 4\, x^2/b^2 \gamma_0^4 + \ldots.) \tag{30}$$

bzw.

$$\gamma = \gamma_0 (1 + 2i/x\, b - 4/x^2 b^2 + \ldots.). \tag{31}$$

Für die Dämpfungskonstante h_i folgt in erster Näherung aus

$$h = (k^2 - \gamma^2)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{vgl. Gl. (6)},$$

mit $\gamma = \gamma_0 + \delta\gamma$

$$h_i = -\gamma_0 (k^2 - \gamma_0^2)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{Im} \delta\gamma$$

und mit der Abkürzung $q = \lambda/2b$

$$h_i = -m\,q\,(1 - m^2 q^2)^{-\frac{1}{2}} \operatorname{Im} \delta\gamma. \tag{32}$$

Bei den *H-Wellen*

$$x = \omega\,\mu_0/W$$

und bei einer Spaltbreite $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm kann für $\omega > 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ die Entwicklung in Gl. (31) nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Man erhält in guter Näherung

$$\gamma = m\,\pi/b + (i - 1)\,[2m^2\pi^2/b^4\omega\,\mu_0\sigma]^{\frac{1}{2}}$$

und mit der Gl. (32) für die Dämpfungskonstante

$$h_i = -(2m^2 q^2/b)\,(\omega\,\varepsilon_0/2\sigma(1 - m^2 q^2))^{\frac{1}{2}}. \tag{33}$$

Gl. (33) ist die aus der Mikrowellentechnik bekannte Dämpfungsformel der H-Wellen [5].

Für $\omega < 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ resultiert aus Gl. (30) eine zweite Näherungsformel für die Dämpfungskonstante der H-Wellen. Diese ist physikalisch nicht von Interesse.

Bei den *E-Wellen*

$$x = W\,\omega/\mu_0 c^2$$

und bei einer Spaltbreite $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm gilt in guter Näherung für $\omega < 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$ nach Gl. (30)

$$\gamma = m\,\pi/b + (i - 1)\,[2\omega^3/m^2\pi^2 c^4\sigma\,\mu_0]^{\frac{1}{2}}, \tag{34}$$

für $\omega > 10^{16}\,\mathrm{sec}^{-1}$ nach Gl. (31)

$$\gamma = m\,\pi/b + (i + 1)\,[2m^2\pi^2 c^4\sigma\,\mu_0/b^4\omega^3]^{\frac{1}{2}}. \tag{35}$$

Für die Dämpfungskonstante folgt mit der Gl. (32) aus (34) die aus der Mikrowellentechnik bekannte Dämpfungsformel der E-Wellen [5]

$$h_i = -(2/b)\,(\omega\,\varepsilon_0/2\sigma(1 - m^2 q^2))^{\frac{1}{2}}. \tag{36}$$

Aus Gl. (35) ergibt sich dagegen

$$h_i = -(2m^2 q^2/b)\,(\sigma/2\omega\,\varepsilon_0(1 - m^2 q^2))^{\frac{1}{2}}. \tag{37}$$

Gl. (37) entspricht der Dämpfungskonstante der bei THIESSEN [7] behandelten „Hauptwelle", Gl. (36) der Dämpfungskonstante der „Ergänzungswelle".

Die Dämpfungskonstante der LECHER-*Welle* [5] erhält man durch Entwickeln der Gl. (23) für kleine γ. Es ergibt sich

$$\gamma^2 = 2i\,k^2 W/b\,\omega\,\mu_0.$$

Mit der im Mikrowellengebiet erfüllten Bedingung $\gamma^2 \ll k^2$ folgt für $m = 0$ aus Gl. (6)

$$h_i = \mathrm{Im}\,[k(1 - \gamma^2/2k^2)]$$

und mit Gl. (12)

$$h_i = -(\omega\,\varepsilon_0/2\sigma\,b^2)^{\frac{1}{2}}. \tag{38}$$

6. Die Dämpfungskonstante.

Die Gln. (26) und (28) geben uns bei den H- und E-Wellen für vorgegebenes γ_r und γ_i die zugehörigen Frequenzen. Zur Bestimmung der Dämpfung der Wellen haben wir γ_r, γ_i und ω in den Ausdruck für die Dämpfungskonstante einzusetzen. Aus Gl. (6) ergibt sich:

$$h_i = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,\{[(k^2 - \gamma_r^2 + \gamma_i^2)^2 + 4\gamma_r^2\gamma_i^2]^{\frac{1}{2}} - (k^2 - \gamma_r^2 + \gamma_i^2)\}^{\frac{1}{2}}. \tag{39}$$

In Fig. 4 ist in doppeltlogarithmischer Darstellung die Dämpfungskonstante h_i als Funktion der Kreisfrequenz ω für zwei Spaltbreiten, $b = 5 \cdot 10^{-1}$ cm (gestrichelte Kurven) und $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm (ausgezogene Kurven), aufgetragen.

Bei den *H-Wellen* führen oberhalb der Grenzfrequenz, die hier durch die Bedingung $k^2 = \gamma_r^2 + \gamma_i^2$ definiert sei, die strenge Rechnung und die Störungsrechnung zum gleichen Resultat: Die Dämpfungskonstante geht bei fester Spaltbreite mit $\omega^{-\frac{3}{2}}$ gegen Null (vgl. Gl. (33)].

Bei den *E-Wellen* stimmen dagegen exakte Rechnung und Hochfrequenznäherung nur in sehr beschränkten Bereichen überein (eingerahmte Gebiete). Das sichtbare Spektrum liegt bei Spaltbreiten zwischen 10^{-4} und 10^{-5} cm

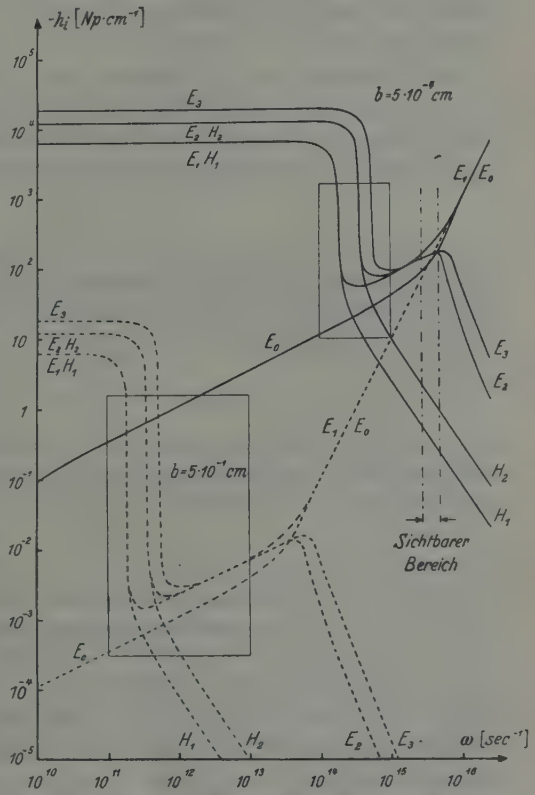


Fig. 4. Dämpfungskonstante h_i als Funktion der Kreisfrequenz ω für zwei Spaltbreiten, $b = 5 \cdot 10^{-1}$ cm (gestrichelte Kurven) und $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm (ausgezogene Kurven). h_i wurde berechnet mit der statischen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = 1{,}47 \cdot 10^6$ Amp · Volt^{-1} · cm^{-1} (Nickel, 18° C). Der beschränkte Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes blieb unberücksichtigt.

gerade im Übergangsgebiet zwischen den beiden Näherungen (36) und (37). Während die Dämpfungskonstante der E_2-, E_3-, ..., E_n-Wellen oberhalb der Grenzfrequenz zuerst proportional $\omega^{\frac{1}{2}}$ wächst [vgl. Gl. (36)], geht h_i jenseits des Übergangsgebietes mit $\omega^{-\frac{1}{2}}$ gegen Null [vgl. Gl. (37)]. Die Dämpfung der LECHER-Welle (E_0) geht von Proportionalität mit $\omega^{\frac{1}{2}}$ [vgl. Gl. (38)] über zu Proportionalität mit ω^2. Ihr schließt sich jenseits des Übergangsgebietes die Dämpfungskonstante der E_1-Welle an.

Aus Fig. 4 erkennt man, daß sich mit wachsender Spaltbreite die Frequenz des Übergangsgebietes weiter und weiter von der Grenzfrequenz entfernt, der Gültigkeitsbereich der Hochfrequenznäherung also größer wird. Während wir für Lichtwellenlängen mit Spaltbreiten, die etwa das zehnfache der Wellenlänge betragen, im Übergangsgebiet arbeiten, wären, um mit Dezimeterwellen ebenfalls in den Übergangsbereich zu kommen, Spaltbreiten nötig, die etwa 10^4mal größer sind als die benutzte Wellenlänge.

Bei Annäherung an die Grenzfrequenz ω_g von hohen Frequenzen her steigt die Dämpfungskonstante der H- und E-Wellen stark an, wird jedoch für ω_g im Gegensatz zu den Näherungsrechnungen nicht unendlich. Für die Dämpfungskonstante an der Grenzfrequenz gilt nach Gl. (39)

$$h_{ig} = -(\gamma_r \gamma_i)^{\frac{1}{2}}.$$

Aus Fig. 4 ersieht man die Zunahme der Dämpfungsänderung an der Grenzfrequenz mit wachsender Spaltbreite bzw. Grenzwellenlänge. Unterhalb der Grenzfrequenz erreicht die Dämpfungskonstante feste Werte

$$h_i = -\gamma_r = -m\pi/b \qquad m = 1, 2, 3, \ldots .$$

Die Dämpfung der LECHER-Welle nähert sich mit kleiner werdender Frequenz Null, zuerst proportional $\omega^{\frac{1}{2}}$, bei sehr niederen Frequenzen (für $\gamma^2 \gg k^2$) mit $\omega^{\frac{3}{2}}$.

7. Amplitudenverteilung der Feldkomponenten über den Spaltquerschnitt.

In Gl. (15) sind die Konstanten $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{B}_2$ durch die Anfangs- und Randbedingungen bestimmt. Eliminieren wir $\mathfrak{B}_2$ mittels der Randbedingungen, so ergibt sich im Falle der H-Wellen aus (16)

$$\mathfrak{B}_{2x} = -\mathfrak{B}_{1x}(1 - W\gamma/\omega\mu_0)/(1 + W\gamma/\omega\mu_0)$$

und analog im Falle der E-Wellen

$$\mathfrak{B}_{2y} = \mathfrak{B}_{1y}(1 - W\omega/\gamma\mu_0 c^2)/(1 + W\omega/\gamma\mu_0 c^2).$$

Für die Feldkomponenten erhält man dann aus den Gl. (19) und (20) mit Gl. (15) für die *H-Wellen*

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= D\,\mathfrak{B}_{1x}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} - \frac{1-W\gamma/\omega\mu_0}{1+W\gamma/\omega\mu_0}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}\\
\mathfrak{H}_y &= (hD/\omega\mu_0)\,\mathfrak{B}_{1x}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} - \frac{1-W\gamma/\omega\mu_0}{1+W\gamma/\omega\mu_0}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}\\
\mathfrak{H}_z &= -(iD/\omega\mu_0)(i\gamma_r-\gamma_i)\times\\
&\quad\times\mathfrak{B}_{1x}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} + \frac{1-W\gamma/\omega\mu_0}{1+W\gamma/\omega\mu_0}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}
\end{aligned}\right\}\quad(40)$$

und für die *E-Wellen*

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{H}_x &= -(D\omega/c^2\mu_0 h)\times\\
&\quad\times\mathfrak{B}_{1y}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} + \frac{1-W\omega/\gamma\mu_0c^2}{1+W\omega/\gamma\mu_0c^2}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}\\
\mathfrak{E}_y &= D\,\mathfrak{B}_{1y}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} + \frac{1-W\omega/\gamma\mu_0c^2}{1+W\omega/\gamma\mu_0c^2}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}\\
\mathfrak{E}_z &= -(iD/h)(i\gamma_r-\gamma_i)\times\\
&\quad\times\mathfrak{B}_{1y}\left\{e^{i\gamma_r y}e^{-\gamma_i y} - \frac{1-W\omega/\gamma\mu_0c^2}{1+W\omega/\gamma\mu_0c^2}\,e^{-i\gamma_r y}e^{\gamma_i y}\right\}e^{-ihz}
\end{aligned}\right\}\quad(41)$$

Die Amplitudenverteilung der Feldkomponenten über den Spaltquerschnitt ist im allgemeinen durch Kreis- und Hyperbelfunktionen bestimmt, wie man unmittelbar aus den Gln. (40) und (41) ersieht. Lediglich in den Grenzfällen $W\gamma/\omega\mu_0 \gtrless 1$ bzw. $W\omega/\gamma\mu_0c^2 \gtrless 1$ ergeben sich einfache Verhältnisse.

Bei den *H-Wellen* wird für $W\gamma/\omega\mu_0 \ll 1$ die Amplitude allein durch Kreisfunktionen beschrieben. Dieser Grenzfall liegt im Mikrowellengebiet und auch bei unseren Experimenten im Sichtbaren vor. $W\gamma/\omega\mu_0 \gg 1$ ist physikalisch nicht realisierbar.

Bei den *E-Wellen* erhält man die aus dem Mikrowellengebiet bekannten einfachen Verhältnisse für $W\omega/\gamma\mu_0c^2 \ll 1$. Dem sichtbaren Spektralbereich entspricht $W\omega/\gamma\mu_0c^2 \geqq 1$. Während sich für die E_2-, E_3-, ..., E_n-Welle die Amplitudenverteilung für $W\omega/\gamma\mu_0c^2 \approx 1$ aus der Überlagerung von Kreis- und Hyperbelfunktionen ergibt und für $W\omega/\gamma\mu_0c^2 \gg 1$ wieder aus reinen Kreisfunktionen zusammensetzt, zeigen die E_0- und E_1-Welle, wie bei der Dämpfung (vgl. Fig. 4), eine Sonderstellung, welche durch die monotone Zunahme von γ_i mit wachsender Frequenz (vgl. Fig. 3) verursacht wird. Die Funktionen $\exp(-\gamma_i y)$ und $\exp(\gamma_i y)$ dämpfen die Amplitude gegen das Spaltinnere exponentiell. Der Wellenzustand stellt zwei an die Spaltwände gebundene Zenneckscheche Oberflächenwellen dar [6], die sich im Spaltinnern

überlagern. Fig. 5 veranschaulicht die Amplitudenverteilung der transversalen, elektrischen Komponente der E_0- bis E_3-Welle über den Spaltquerschnitt.

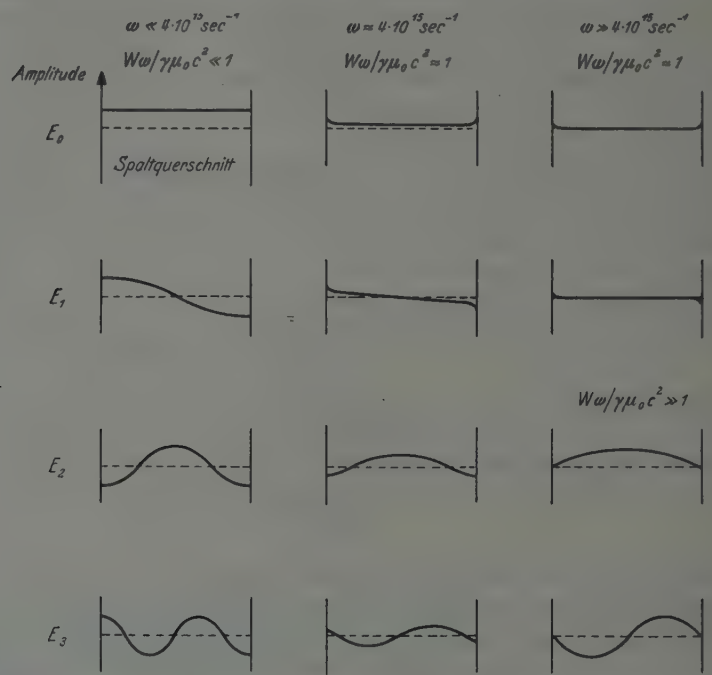


Fig. 5. Amplitudenverteilung der transversalen elektrischen Komponente $\mathfrak{E}_y$ über den Spaltquerschnitt für die Wellen E_0 bis E_3. Die Frequenzangaben basieren auf der Spaltbreite $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm und der statischen elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = 1{,}47 \cdot 10^5$ Amp · Volt^{-1} · cm^{-1}.

8. Einführung der optischen Konstanten.

Der ganzen Untersuchung lag bisher die Annahme einer frequenzunabhängigen Leitfähigkeit zugrunde, welche im Ultraroten ihre Gültigkeit verliert. Eine Übereinstimmung der mit der statischen elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dämpfungswerte mit dem Experiment darf daher im Sichtbaren nicht erwartet werden. Welche Änderungen folgen für die vorstehenden Betrachtungen bei Einführung der optischen Konstanten an Stelle der statischen elektrischen Leitfähigkeit?

Bei den *H-Wellen* können Real- und Imaginärteil von γ mit Hilfe des Grenzflächenwiderstandes (14) aus der auch im Sichtbaren gültigen Näherungsformel (31) bestimmt werden. Mit dem Brechungsindex n und dem Absorptionsindex $\varkappa$ erhält man:

$$\gamma = m\pi/b + i\,2\pi/b^2 k\,[(n - i\,n\varkappa)^2 - \sin^2\varphi]^{\frac{1}{2}}. \tag{42}$$

Bei den *E-Wellen* geht Gl. (28) mit dem Grenzflächenwiderstand (13) über in

$$(n + i n \varkappa) \frac{b\omega}{c(n^2 + n^2 \varkappa^2)} = \frac{(\bar{\gamma}_r \,\mathfrak{Sin}\, \bar{\gamma}_i \pm \bar{\gamma}_i \sin \bar{\gamma}_r) + i(\bar{\gamma}_i \,\mathfrak{Sin}\, \bar{\gamma}_i \mp \bar{\gamma}_r \sin \bar{\gamma}_r)}{\pm \cos \bar{\gamma}_r + \mathfrak{Cos}\, \bar{\gamma}_i}. \quad (43)$$

Das Verhältnis von Real- zu Imaginärteil wechselt nun von Frequenz zu Frequenz, was die Auswertung erschwert, aber im Prinzip nicht ändert.

Das Ergebnis zeigt Fig. 6. Die für die Spaltbreite $b = 5 \cdot 10^{-4}$ cm und mit den an Nickel gemessenen optischen Konstanten [*1*] berechneten Dämpfungskurven weichen insbesondere bei den E-Wellen stark von den mit der statischen elektrischen Leitfähigkeit gerechneten Kurven in Fig. 4 ab.

Die Dämpfungskonstanten der LECHER-Welle und der E_1-Welle haben sich im Sichtbaren etwa um eine Zehnerpotenz vergrößert, die Dämpfungskonstante der $E_2, E_3, \ldots, E_n$-Welle um denselben Betrag dagegen vermindert. Wir befinden uns bereits jenseits des Übergangsgebietes. Bei weitem die kleinste Dämpfung unter den E-Wellen hat nun im Sichtbaren die Welle E_2. Die Dämpfung der LECHER-Welle und der Welle E_1 liegen etwa um zwei Zehnerpotenzen höher. Die Dämpfungskonstanten der H-Wellen haben sich etwa um einen Faktor 4 nach höheren Werten verschoben.

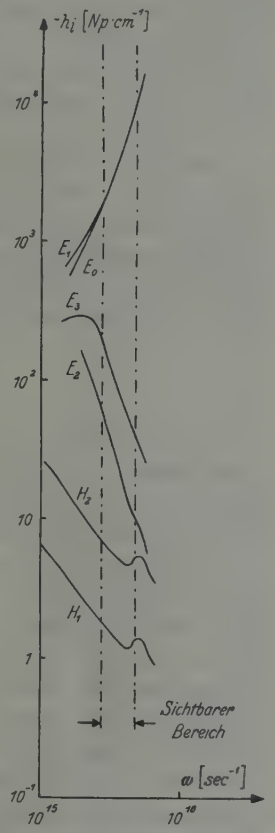


Fig. 6. Dämpfungskonstante h_i als Funktion der Kreisfrequenz ω für einen $5 \cdot 10^{-4}$ cm breiten Nickelspalt. Die Kurven wurden mit Hilfe der für Nickel tabellierten [*1*] optischen Konstanten berechnet.

Diskussion.

Die im Sichtbaren gegenüber der Welle E_2 sehr große Dämpfungskonstante der LECHER-Welle macht verständlich, warum bei den *Beugungsexperimenten* mit E-Wellen im ersten Teil dieser Untersuchung* die für die LECHER-Welle charakteristische Beugungsfigur nicht auftrat. Entsprechend der im Sichtbaren einander sehr ähnlichen Amplitudenverteilung der Wellen H_1 und E_2 über den Spaltquerschnitt, vgl. Fig. 10 (I) und Fig. 5 rechts, sind die Beugungsfiguren der H_1- und E_2-Welle bei Einstrahlung parallel zur Spaltachse in Fig. 8a (I)

* Hinweise auf den I. Teil dieser Untersuchung werden im folgenden durch (I) gekennzeichnet.

und Fig. 12a (I) praktisch gleich. Da die Dämpfungsunterschiede zwischen den E-Wellen wesentlich größer sind als zwischen den H-Wellen, wird auch bei schrägem Einfall, vgl. Fig. 8b (I) und 8c (I), die Energie im Spalt bei den E-Wellen praktisch allein durch die E_2-Welle übertragen, obwohl diese dann nur noch schwach angeregt wird. Am Silberspalt, Fig. 12 (I), zeigt sich ebenfalls, wie sehr bei den E-Wellen die Energieübertragung durch den niederen Wellentyp selbst bei relativ schwacher Anregung desselben gegenüber der nächst höheren Ordnung bevorzugt ist.

Zum Vergleich der *Dämpfungsmessungen* (I) mit der Theorie sind in den Fig. 7a und 7b Meßwerte eingezeichnet, welche den Fig. 3 bis 5 (I) entnommen wurden. Die Meßwerte sind durch die Dicke d der Folien, welche sich zwischen den Spaltbacken befanden, und durch die Spalttiefe z_0 charakterisiert. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse I_n/I_t wurden mit Hilfe der Formel

$$h_i = -\frac{\ln 10}{2z_0} \log \frac{I_n}{I_t} \tag{44}$$

in die Dämpfungskonstante h_i umgerechnet.

Die Berechtigung, die Meßergebnisse auf diese Weise mit der Dämpfungskonstanten, die sich immer nur auf eine Wellenordnung bezieht, zu identifizieren, folgt aus den Beugungsexperimenten, welche zeigten, daß bei Einstrahlung parallel zur Spaltachse Energie bei den H- und E-Wellen praktisch nur durch eine Welle, nämlich die H_1- bzw. E_2-Welle, übertragen wird. Aus der Reziprozität zwischen Anregung und Abstrahlung kann man weiter schließen, daß der weitaus größte Teil der eingestrahlten Energie bei den H- und E-Wellen zur Anregung der H_1- bzw. E_2-Welle dient. Denn die H_2-Welle und alle anderen H-Wellen mit geradzahliger Ordnung (analoges gilt für die E-Wellen) strahlen in der Richtung der Spaltachse nicht aus. Sie können also durch Einstrahlung parallel zur Achse nicht angeregt werden. Nur die Wellen mit ungerader Ordnungszahl, insbesondere die H_3-Welle, werden neben der H_1-Welle durch axiale Einstrahlung schwach angeregt.

Um die experimentellen Dämpfungswerte unmittelbar mit der Theorie vergleichen zu können, muß die Spaltbreite wegen ihres starken Einflusses auf die Dämpfung sehr genau bekannt sein. Da die Spaltbreite sicher nicht mit der Dicke der Abstand haltenden Folien, welche allein gemessen wurde, identisch war, konnte eine Übereinstimmung zwischen dem Experiment und Dämpfungskonstanten, die unter der Voraussetzung Foliendicke gleich Spaltbreite berechnet wurden, nicht erwartet werden.

Vielmehr wurden zu den gemessenen Dämpfungen in Fig. 7 und 8 theoretische Dämpfungskurven (ausgezogen) für diejenigen Spalt-

breiten b eingezeichnet, welche die beste Approximation der experimentellen Werte liefern. Die Abweichungen zwischen diesen Spaltbreiten und den Foliendicken erscheinen vom Gesichtspunkt der

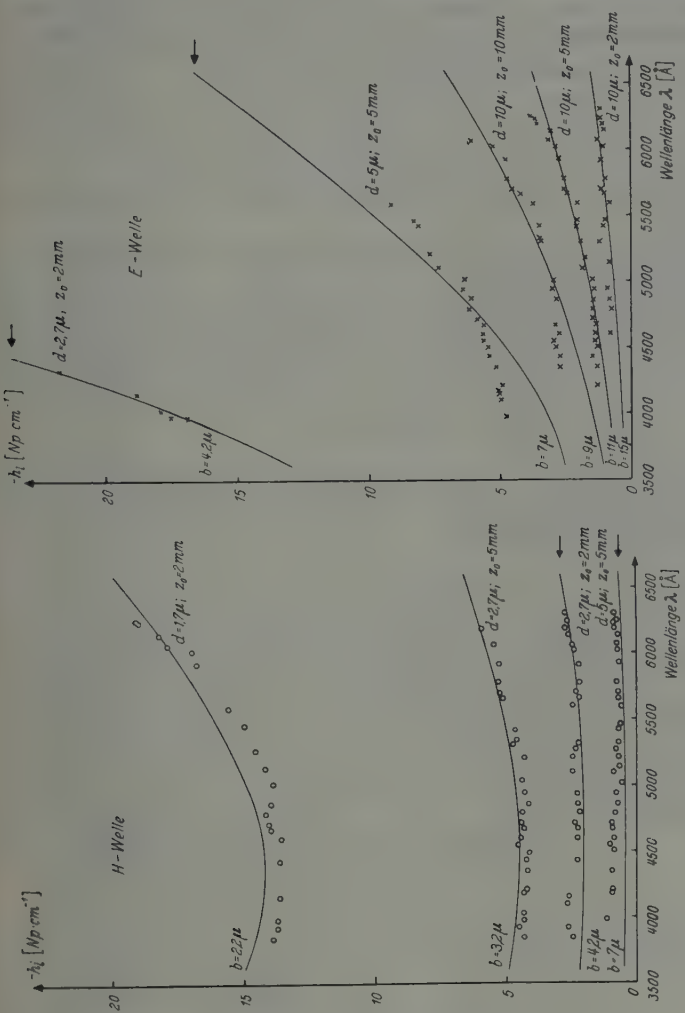


Fig. 7. H-Welle.

Fig. 8. E-Welle.

Fig. 7 u. 8. Dämpfungskonstante als Funktion der Wellenlänge. Kreuze: aus den Fig. 3—5 (I) entnommene und nach Formel (44) umgerechnete Meßwerte; d Foliendicke, z_0 Spalttiefe. Ausgezogene Kurven: für die Spaltbreite b und die tabellierten optischen Konstanten von Nickel nach der Theorie berechnete Dämpfungskurven. b ist so gewählt, daß die experimentellen Werte möglichst gut approximiert werden.

Spaltmontage aus verständlich. An mit den gleichen Folien zusammengesetzten Spalten verschiedener Tiefe wurden voneinander abweichende Dämpfungskonstanten ermittelt. Diese Unterschiede werden ebenfalls auf experimentell bedingte Differenzen zwischen den Spaltbreiten zurückgeführt, nachdem ein von der Spalttiefe abhängiger Einfluß von Wellen höherer Ordnung wegen der mit wachsender Ordnungszahl stark ansteigenden Dämpfung nicht vorliegen kann.

Da die Frequenzabhängigkeit der experimentellen Werte durch die strenge Theorie richtig wiedergegeben wird und sich ferner sowohl bei den H- als auch bei den E-Wellen für ein und denselben Spalt Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den berechneten Dämpfungskurven bei demselben b ergibt, vgl. z.B. die in Fig. 7 und 8 mit Pfeilen gekennzeichneten Spalte mit $z_0 = 2$ mm, $d = 2{,}7\mu$ bei $b = 4{,}2\,\mu$ und mit $z_0 = 5$ mm, $d = 5\,\mu$ bei $b = 7\,\mu$, kann angenommen werden, daß die den theoretischen Dämpfungskurven zugrunde liegenden Spaltbreiten den tatsächlichen Breiten der tiefen Spalte sehr nahe kommen.

Ursache der verbleibenden Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sind:

1. Unterschiede zwischen den optischen Konstanten der Spaltwände und den tabellierten Werten.

2. Die Einstellung der Breite des Normalspaltes auf die Dicke der Abstand haltenden Folien, was sich bei einer Differenz zwischen Foliendicke und der Breite des tiefen Spaltes in Fig. 7 und 8 als Verschiebung der Gesamtheit der an diesem Spalt gemessenen Dämpfungen parallel zur Ordinatenachse auswirkt.

3. Schwankungen der Strahlungsintensität der Lichtquelle während der Dämpfungsmessungen, welche die experimentellen Ergebnisse in der gleichen Weise beeinflussen.

Literatur.

[1] D'ANS-LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1177. Berlin: Springer 1949. — [2] HEINZE, D., u. CH. SCHMELZER: Z. Physik **142**, 133 (1955). — [3] MÜLLER, R.: Z. Naturforsch. **4a**, 218 (1949). — [4] SCHAEFER, C.: Einführung in die theoretische Physik, Bd. III/1, S. 428. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1932. — [5] SLATER, J. C.: Microwaves Transmission, S. 146. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1942. — [6] SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, S. 257. Wiesbaden: Dieterichsche Verlagsbuchhandlung 1947. — [7] THIESSEN, G.: Optik **2**, 266 (1947).

Dr. D. HEINZE, Heidelberg, Mittlerer Gaisberg 9.
Professor Dr. CH. SCHMELZER, Vésenaz-Genève (Schweiz).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 161/62 (1955).

From the Department of Physics, University of Allahabad, India.

Pressure of the absorbing gas for optimum X-ray absorption rise.

By

BIPIN KUMAR AGARWAL.

(Eingegangen am 21. März 1955.)

For absorption experiments in the soft X-ray region the knowledge of the gas pressure, which would give a maximum intensity difference at the absorption edge, is of great value. MAGNUSSON[1] obtained such a value of the pressure of a gas on the basis of calculations of SANDSTRÖM[2] and JÖNSSON[3]. The relation used by him for this is

$$\varrho\, d = \frac{A\, E_K\, (\log E_K - \log E_L)}{Z\, (\mu_e)_K\, L\, (E_K - E_L)}, \tag{1}$$

where ϱ is the density of the absorber, d its thickness, A its atomic weight, Z its atomic number, $(\mu_e)_K$ absorption coefficient per electron, E_K and E_L energy values for the K- and L-level respectively and L LOSCHMIDT's number. The above formula yields the required pressure value greater than 3 mm Hg, which is unsatisfactory for the efficient working of an X-ray tube, as stated by MAGNUSSON.

It may, however, be pointed out that the relation (1) is based on the JÖNSSON's relation for the absorption jump ratio

$$r_K = \frac{\mu_K}{\mu_L} = \frac{E_K}{E_L} \tag{2}$$

which, as shown by WOERNLE[4], is not valid for lighter elements. The author has shown elsewhere[5] that the relation

$$r_K = a Z^b \tag{3}$$

is the most reasonable one. The values of the constants a and b, as given by RINDFLEISCH[6] are $\log_{10} a = 1{,}805283$, $b = -0{,}6207$. Using equation (3) the relation (1) is modified to

$$\varrho\, d = \frac{A \cdot a Z^b \cdot \log a Z^b}{Z\, (\mu_e)_K\, L\, (a Z^b - 1)}. \tag{4}$$

[1] MAGNUSSON, T.: Thesis, Uppsala 1938.
[2] SANDSTRÖM, A.: Z. Physik **65**, 632 (1930).
[3] JÖNSSON, E.: Thesis, Uppsala 1928.
[4] WOERNLE, B.: Ann. Phys. **5**, 475 (1930).
[5] AGARWAL, B. K.: Current. Sci. **23**, 357 (1954).
[6] RINDFLEISCH, H.: Ann. Phys. **28**, 409 (1937).

The table 1 below gives the values of ϱd for oxygen, nitrogen and carbon as calculated from the relations (1) and (4).

Table 1.

Element	ϱd in gm/cm² · 10⁻⁴	
	MAGNUSSON	Author
8 O	1,24	0,79996
7 N	0,91	0,58173
6 C	0,61	0,39613

In the last column, taking d of the order of 20 cm., the required pressure comes out to be less than 3 mm. Hg. The relation (4) can, therefore, be employed for obtaining the values of pressure of the absorbing gases in a vacuum spectrograph, so that there is an optimum absorption rise at an edge.

The author thanks Dr. G. B. DEODHAR for his guidance.

BIPIN KUMAR AGARWAL,
Department of Physics, University of Allahabad, Allahabad, India.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 163—181 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen.

Kopplungskräfte zwischen Metallatomen*.

Von

W. Brenig.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. Juni 1955.)

Für die Kopplungskräfte zwischen den Atomen eines festen Körpers werden strenggültige quantenmechanische Ausdrücke angegeben. Die einzige aus der Quantentheorie zu berechnende Größe ist dabei die Änderung der Elektronendichte bei der Verschiebung eines einzigen Atoms aus seiner Gleichgewichtslage. Sie läßt sich bei einwertigen Metallen relativ einfach bestimmen. Es stellt sich heraus, daß Nachbarn dritter Ordnung noch merklich miteinander gekoppelt sind, die Wechselwirkung zwischen Nachbarn höherer Ordnung kann jedoch vernachlässigt werden. Vergleiche mit den experimentell (aus dem thermischen Röntgenstreulicht) bestimmten Kopplungskonstanten bei Cu deuten darauf hin, daß die abgeschlossenen $3d$-Schalen unerwartet große Beiträge zu Mehrkörperkräften liefern.

1. Einführung der Kopplungsparameter.

Der mechanische Zustand eines festen Körpers wird in der Gittertheorie beschrieben durch Angabe der Atomlagen als Funktion der Zeit. Die entscheidende mechanische Größe ist die potentielle Energie Φ der Atome als Funktion ihrer Lagekoordinaten. Als Lagekoordinaten wählt man zweckmäßigerweise die Verschiebungen $\mathfrak{s}^{\mathfrak{n}}$ der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen $\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}$, welche durch das Minimum der potentiellen Energie definiert sind. Die potentielle Energie ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Verschiebungen, aber diese sind in vielen physikalisch interessierenden Fällen so klein, daß es sinnvoll ist, eine Potenzreihenentwicklung nach den $\mathfrak{s}^{\mathfrak{n}}$ zu machen. Das konstante Glied der Entwicklung verschwindet bei geeigneter Wahl des Energienullpunktes. Das lineare Glied liefert ebenfalls keinen Beitrag, da man um die Gleichgewichtslage entwickelt hat. Das quadratische Glied liefert den entscheidenden Beitrag für die gewöhnlichen elastischen Eigenschaften, für die Gitterschwingungen und damit für die spezifische Wärme und die thermische Streuung von Röntgenlicht und Elektronen (elektrischer Widerstand). Höhere Glieder sind verantwortlich für die Wärmeleitung in Isolatoren, die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der elastischen Konstanten, sowie für kleine Korrekturen an der spezifischen Wärme. Sieht man von diesen Effekten ab, so lautet die potentielle Energie:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{m},\mathfrak{n} \\ k,l}} \Phi^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}}_{k\,l}\, s^{\mathfrak{m}}_k\, s^{\mathfrak{n}}_l \tag{1}$$

($s^{\mathfrak{m}}_k$ die Komponenten von $\mathfrak{s}^{\mathfrak{m}}$).

Die Kopplungskonstanten $\Phi^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}}_{k\,l}$ sind die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie, genommen an den Gleichgewichtslagen

$$\Phi^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}}_{k\,l} = \left[\frac{\partial^2 \Phi(\ldots, \mathfrak{R}^{\mathfrak{q}} + \mathfrak{s}^{\mathfrak{q}}, \ldots)}{\partial s^{\mathfrak{m}}_k\, \partial s^{\mathfrak{n}}_l}\right]_{\text{alle } \mathfrak{s}^{\mathfrak{q}}=0}$$

* D 7.

und haben folgende Bedeutung: $-\Phi_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,\mathfrak{n}}$ ist die Kraft auf das Atom $\mathfrak{m}$ in Richtung der Koordinaten k wenn man das Atom $\mathfrak{n}$ in Richtung l (um die Längeneinheit) aus der Gleichgewichtslage verschiebt.

Bei Ionenkristallen läßt sich die potentielle Energie in guter Näherung als Summe von Energien $\varphi(r)$ zwischen je zwei Teilchen im Abstand r schreiben (Zweikörperkräfte).

$\varphi(r)$ besteht in der Hauptsache aus der langreichweitigen Coulomb-Kraft und einer kurzreichweitigen Abstoßungskraft zwischen den Ionen, welche man näherungsweise durch ein Potential $A\,e^{-r/d}$ beschreiben kann. Die Konstanten A und d lassen sich dann z. B. aus den empirischen elastischen Konstanten und der Gitterkonstante bestimmen.

Bei Metallen und Valenzkristallen sind die Verhältnisse nicht so einfach. Wegen der leichten Verschieblichkeit und Deformierbarkeit der äußeren Elektronenhüllen hat man starke Beimischung von Mehrkörperkräften in der potentiellen Energie, welche sich empirisch an großen Abweichungen von den Cauchyschen Relationen der elastischen Konstanten bemerkbar machen. Da über diese Mehrkörperkräfte zu wenig bekannt ist, hat man bisher die Gittermodelle so vereinfacht (Beschränkung auf nächste Nachbarkopplung, Zentralkräfte, Federbindungen usw.), daß alle Kopplungskonstanten aus makroskopischen, empirischen Konstanten bestimmt werden konnten. Diese vereinfachten Modelle sind im allgemeinen nicht in der Lage, alle empirischen Daten quantitativ richtig wiederzugeben.

Nachdem man neuerdings aus Untersuchungen des thermischen Röntgenstreulichtes[1] (und demnächst eventuell auch aus der Neutronenstreuung[2]) mehr ins Einzelne gehende Aufschlüsse über die Kopplungskonstanten bekommen hat, ist es abgesehen von dem grundsätzlichen Interesse einer vollständigen quantentheoretischen Begründung der Gittertheorie lohnend, die Kopplungskonstanten theoretisch näher zu untersuchen.

2. Quantenmechanische Ausdrücke für die Kopplungskräfte.

Nach der adiabatischen Näherung[3], welche wir auch für Metalle als gültig ansehen wollen[4], ist die potentielle Energie Φ der Kerne die Summe aus der Coulomb-Abstoßung U der Kerne und der Gesamt-

[1] Curien, H.: Thèses Paris 1952. — Cole, H., u. B. E. Warren: J. Appl. Phys. **23**, 335 (1952). — Cole, H.: J. Appl. Phys. **24**, 482 (1953). — Joynson, R. E.: Phys. Rev. **94**, 85 (1954). — Jacobsen, E. H.: Phys. Rev. **97**, 654 (1955).

[2] Placzek, G.: Phys. Rev. **86**, 377 (1952). — Brockhouse, B. N., u. D. G. Hurst: Phys. Rev. **88**, 542 (1952).

[3] Born, M., u. R. Oppenheimer: Ann. Phys. **84**, 457 (1927).

[4] Vgl. jedoch Born, M.: Göttinger Nachrichten, math.-phys. Kl. **1951**, 1.

energie E der Elektronen. Diese ist gegeben als Eigenwert der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\mathcal{H}\,\varphi(\mathfrak{r}_1, \ldots; \mathfrak{s}^1, \ldots) = E(\mathfrak{s}^1, \ldots)\,\varphi \\ &\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{Z\cdot N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\nu + \sum_{\mathfrak{n}=1}^{N} V(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}} + \mathfrak{s}^{\mathfrak{n}} - \mathfrak{r}_\nu)\right] + \frac{1}{2}\sum_{\nu\neq\mu}\frac{e^2}{|\mathfrak{r}_\nu - \mathfrak{r}_\mu|} \\ &V(\mathfrak{r}) = -\frac{e^2 Z}{|\mathfrak{r}|}; \quad (N \text{ Zahl der Atome; } Z \text{ Kernladungszahl}) \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und enthält die Kernkoordinaten $\mathfrak{s}^{\mathfrak{n}}$ noch als Parameter. Wir verzichten auf eine vollständige Berechnung von E in Abhängigkeit von den $\mathfrak{s}^{\mathfrak{n}}$ und beschränken uns gleich auf die zweiten Ableitungen $\partial^2 E/\partial s_k^{\mathfrak{m}} s_l^{\mathfrak{n}}$. Man bekommt durch Ableitung der Gl. (2) nach $s_k^{\mathfrak{m}}$:

$$\frac{\partial E}{\partial s_k^{\mathfrak{m}}} = \int V(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} + \mathfrak{s}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r})\,\varrho\, d\mathfrak{r}\,^5. \tag{3}$$

$\varrho = \varrho(\mathfrak{r}; \mathfrak{s}^1, \ldots, \mathfrak{s}^N)$ ist die Dichte aller Elektronen mit der Normierung $\int \varrho\, d\mathfrak{r} = ZN$.

Um die weiteren Formeln etwas einfacher schreiben zu können, führen wir folgende naheliegende Abkürzung ein: Ableitungen nach den $s_k^{\mathfrak{n}}$ genommen an den Gleichgewichtslagen (alle $\mathfrak{s}^{\mathfrak{q}} = 0$) werden einfach als Ableitungen nach den Komponenten $X_k^{\mathfrak{m}}$ der $\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}$ geschrieben und eventuell durch Indizes $^{\mathfrak{m}}_{k}$ angegeben*. Man bekommt dann:

$$E_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,\mathfrak{n}} = E_{l\,k}^{\mathfrak{n}\,\mathfrak{m}} = \int \frac{\partial V(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r})}{\partial X_k^{\mathfrak{m}}}\,\frac{\partial \varrho}{\partial X_l^{\mathfrak{n}}}\, d\mathfrak{r} \quad \text{für} \quad \mathfrak{m} \neq \mathfrak{n}. \tag{4}$$

Es genügt, sich auf den Fall $\mathfrak{m} \neq \mathfrak{n}$ zu beschränken, denn offenbar gilt bei Verschiebung des ganzen Gitters um einen beliebigen Vektor $\mathfrak{s}$:

$$\varrho(\mathfrak{r} + \mathfrak{s}; \mathfrak{s}^1 + \mathfrak{s}, \ldots, \mathfrak{s}^N + \mathfrak{s}) = \varrho(\mathfrak{r}; \mathfrak{s}^1, \ldots, \mathfrak{s}^N)$$

oder differentiell geschrieben: $(\mathfrak{s} \to 0)$

$$\sum_{\mathfrak{n}} \frac{\partial \varrho}{\partial X_l^{\mathfrak{n}}} = -\frac{\partial \varrho}{\partial x_l}, \tag{5}$$

woraus nach (3) aus (4) durch partielle Integration folgt:

$$\sum_{\mathfrak{n}} E_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,\mathfrak{n}} = 0 \quad \text{für alle } \mathfrak{m}, k, l. \tag{6}$$

Wir beschränken uns im weiteren auf die Betrachtung von primitiven Gittern (Gittern mit einem Atom in der Elementarzelle), dann genügt

* Also z.B. $\left[\frac{\partial E}{\partial s_k^{\mathfrak{m}}}\right]_{\mathfrak{s}^{\mathfrak{q}}=0} = \frac{\partial E}{\partial X_k^{\mathfrak{m}}} = E_k^{\mathfrak{m}}$.

[5] FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **56**, 355 (1939).

es, die Kopplungen eines einzigen Atoms, etwa des nullten mit allen übrigen zu betrachten. Im Endeffekt hat man also zu berechnen:

$$\Phi_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,0} = E_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,0} + U_{k\,l}^{\mathfrak{m}\,0} = -e^2 Z \int \frac{\partial 1/|\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r}|}{\partial X_k^{\mathfrak{m}}} \frac{\partial \varrho}{\partial X_l^0} d\mathfrak{r} - e^2 Z^2 \frac{\partial^2 1/|\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}|}{\partial X_k^{\mathfrak{m}} \partial X_l^{\mathfrak{m}}}. \tag{7}$$

$\partial\varrho/\partial X_l^0$ ist die Änderung der Elektronendichte bei Verschiebung des Kernes bei $\mathfrak{R}^0 = 0$. Zu ihrer Berechnung muß man eine geeignete Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung (2) heranziehen. Zunächst einmal kann man jedoch das Vektorfeld $\frac{\partial\varrho}{\partial X_1^0}, \frac{\partial\varrho}{\partial X_2^0}, \frac{\partial\varrho}{\partial X_3^0}$ darstellen als Summe eines Gradienten und der Rotation eines quellenfreien Vektors. Um bei der Schreibweise mit Indizes zu bleiben, schreiben wir deshalb:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\varrho}{\partial x_l^0} &= -\frac{\partial\sigma}{\partial x_l} + \sum_n \frac{\partial\varrho_{ln}}{\partial x_n} \\ \varrho_{ln} &= -\varrho_{nl}; \quad \frac{\partial\varrho_{ln}}{\partial x_k} + \frac{\partial\varrho_{nk}}{\partial x_l} + \frac{\partial\varrho_{kl}}{\partial x_n} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die unmittelbare Umgebung des Kernes 0 wird sich zum größten Teil praktisch starr mit dem Kern verschieben, d.h. für $|\mathfrak{r}| \ll l$ ($l \approx$ Gitterkonstante) wird $\sigma(\mathfrak{r}) \approx \varrho(\mathfrak{r})$ für größere $|\mathfrak{r}|$ jedoch fällt σ auf Null ab, außerdem machen sich die Beiträge von ϱ_{ln} bemerkbar. Es trifft sich nun günstig, daß man eine Reihe von Linearkombinationen der Kopplungskonstanten bilden kann, aus denen der Einfluß von ϱ_{ln} vollständig herausfällt. Bildet man z.B.

$$\sum_l \Phi_{l\,l}^{\mathfrak{m}\,0} = \sum_l E_{l\,l}^{\mathfrak{m}\,0} = -e^2 Z \sum_l \frac{\partial}{\partial X_l^{\mathfrak{m}}} \int \frac{\frac{\partial\varrho}{\partial X_l^0}}{|\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r}|} d\mathfrak{r}, \tag{9}$$

so fällt nach Einsetzen von (8) und partieller Integration der Beitrag von ϱ_{ln} heraus, der Beitrag von σ wird wegen der Potentialgleichung der Elektrostatik:

$$\sum_l \Phi_{l\,l}^{\mathfrak{m}\,0} = -4\pi e^2 Z \sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) \quad \text{für} \quad \mathfrak{m} \neq 0. \tag{10}$$

Der Faktor Z ist zunächst verwunderlich, denn die Kopplungskonstanten sind empirisch bei allen Stoffen von gleicher Größenanordnung. Es ist jedoch zu bedenken, daß mit wachsendem Z auch die Bindung der Elektronen in unmittelbarer Nähe der Kerne immer fester wird, d.h. die Reaktionen auf Verschiebungen benachbarter Atome, und damit $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ wird mit wachsendem Z kleiner.

Die Größen (10) haben insofern noch eine besondere Bedeutung, als sie direkt die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen bestimmen.

Es gilt nämlich[6] für $T \gtrsim \Theta/2$

$$\left.\begin{aligned} c_v &= 3Nk\left(1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \cdots\right) \\ k^2\Theta^2 &= -\frac{5}{9}\cdot\frac{\hbar^2}{M}\sum_{\mathfrak{m},l}\Phi^{\mathfrak{m}\,0}_{l\,l} \qquad (M \text{ die Atommasse}). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Außerdem lassen sich aus den elastischen Konstanten Linearkombinationen bilden, welche nur von $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ abhängen.

Den Zusammenhang der $\Phi^{\mathfrak{m}\,\mathfrak{n}}_{k\,l}$ mit den makroskopischen elastischen Konstanten bekommt man aus (1), wenn man die $s^{\mathfrak{m}}_k$ durch ein langsam veränderliches kontinuierliches Verschiebungsfeld $s_k(\mathfrak{r})$ beschreiben kann, derart, daß $s^{\mathfrak{m}}_k = s_k(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ ist.

$$\Phi = \tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{m},\mathfrak{n}}\Phi^{\mathfrak{m}\,\mathfrak{n}}_{k\,l}\, s^{\mathfrak{m}}_k\, s^{\mathfrak{n}}_l = \tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{m},\mathfrak{n}}\Phi^{\mathfrak{m}\,0}_{k\,l}\, s_k(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}} + \mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})\, s_l(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}).$$

Falls $s_k(\mathfrak{r})$ sich innerhalb der Reichweite der Kopplungskräfte nur wenig ändert, kann man schreiben:

$$s_k(\mathfrak{r} + \mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) = s_k(\mathfrak{r}) + \sum_m \frac{\partial s_k}{\partial x_m} X^{\mathfrak{m}}_m + \frac{1}{2}\sum_{m,n}\frac{\partial^2 s_k}{\partial x_m \partial x_n} X^{\mathfrak{m}}_m X^{\mathfrak{m}}_n .$$

Setzt man dies in der Summe Φ ein, so verschwindet das nullte Glied wegen (6), das erste wegen der Symmetrierelation $\Phi^{\mathfrak{m}\,0}_{k\,l} = \Phi^{-\mathfrak{m}\,0}_{k\,l}$ bei primitiven Gittern. Ersetzt man die Summe über $\mathfrak{n}$ durch ein Integral, so ergibt das zweite Glied:

$$\Phi = -\frac{1}{2}\int T_{kl,\,mn}\frac{\partial^2 s_k(\mathfrak{r})}{\partial x_m \partial x_n} s_l(\mathfrak{r})\, d\mathfrak{r}; \quad T_{kl,\,mn} = -\frac{1}{2V_z}\sum_{\mathfrak{m}}\Phi^{\mathfrak{m}\,0}_{k\,l} X^{\mathfrak{m}}_m X^{\mathfrak{m}}_n \tag{12a}$$

(V_z das Volumen der Elementarzelle). Dieser Ausdruck ist zu vergleichen mit dem entsprechenden aus der Elastizitätstheorie:

$$\Phi_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2}\int C_{km,\,lm}\frac{\partial s_k}{\partial x_m}\frac{\partial s_l}{\partial x_n}\, d\mathfrak{r} = -\frac{1}{2}\int C_{km,\,ln}\frac{\partial^2 s_k}{\partial x_m \partial x_n} s_l\, d\mathfrak{r} \tag{12b}$$

($C_{km,\,ln}$ ist der Tensor der elastischen Konstanten).

Damit (12a) und (12b) übereinstimmen, müssen die in m und n symmetrischen Anteile der Koeffizienten der Energiedichte übereinstimmen. Das ergibt die Gleichungen:

$$2\,T_{kl,\,mn} = C_{km,\,ln} + C_{kn,\,lm}. \tag{12}$$

Bildet man hier wieder die Summen: $\sum_l T_{ll,\,mn}$, so ergibt sich aus (7) unter Benutzung von (8):

$$\sum_l C_{lm,\,ln} = \frac{2\pi e^2 Z}{V_z}\sum_{\mathfrak{m}}\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) X^{\mathfrak{m}}_m X^{\mathfrak{m}}_n . \tag{13}$$

[6] Leibfried, G., u. W. Brenig: Z. Physik **134**, 451 (1933). — In der bekannten Darstellung der spezifischen Wärme als $\Theta_{\mathrm{Debye}} = \Theta(T)$ ist das hier definierte Θ gleich $\Theta(\infty)$. Bei der Bestimmung von $\Theta(\infty)$ aus den empirischen c_v-Werten muß man darauf achten, daß für $T \gtrsim \Theta/2$ sich Beiträge von den anharmonischen Gliedern in der potentiellen Energie bemerkbar machen, für $T \lesssim \Theta/2$ die Formel (11) noch nicht gilt. Man benutzt also am besten die Werte bei der Temperatur $T \approx \Theta/2$.

Wir gehen jetzt bei der Bezeichnung der $C_{km,ln}$ zur VOIGTschen Notierung über[7], dann wird z.B. für kubische Kristalle:

$$c_{11} + 2c_{44} = \frac{2\pi e^2 Z}{3V_z} \cdot \sum_{\mathfrak{m}} \sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) \, |\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}|^2. \tag{14}$$

In das Verhältnis der (makroskopisch meßbaren) Größen [vgl.(11)]

$$\frac{c_{11} + 2c_{44}}{\Theta^2} = \frac{\hbar^2}{\hbar^2} \frac{M}{V_z} \frac{6}{5} \frac{\sum \sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) \, |\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}|^2}{\sum \sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})}.$$

gehen also nur die Verhältnisse der atomistischen Größen $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ ein. Diese lassen sich in einigen Fällen relativ einfach bestimmen. Damit bekommt man zunächst einen Aufschluß über die Reichweite der metallischen Bindung, denn für die Kerne $\mathfrak{m}$, für die $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) \ll \sigma(\mathfrak{R}^0)$ ist, kann man die Kopplung offenbar vernachlässigen. Bei Berücksichtigung der Nachbarn erster Ordnung allein läßt sich Θ^2 also allein durch die elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} ausdrücken. Weiterhin kann man aus den Verhältnissen der σ unter Benutzung von (13) aus den empirischen elastischen Konstanten die Werte der $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ allein und damit die Größen (10) bestimmen. Wir führen dieses Verfahren, insbesondere die Berechnung der Verhältnisse der $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}})$ bei Natrium als Prototyp für die Alkalien vor.

3. Die Alkalien. Numerische Werte für Natrium.

Den Ausgangspunkt sollen die HARTREEschen Gleichungen bilden[8]:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathfrak{r})\right\} \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \varepsilon(\mathfrak{k}) \, \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \qquad V = \sum_{\mathfrak{m}} V^j(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r}) + V^e(\mathfrak{r}) \tag{15}$$

mit dem Potential der Ionen: $\sum_{\mathfrak{m}} V^j(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{r})$ (das entspricht der Annahme starrer Ionen) und dem Potential $V^e(\mathfrak{r})$ der Valenzelektronen, gegeben als die singularitätenfreie Lösung der Potentialgleichung:

$$\Delta V^e(\mathfrak{r}) = -4\pi e^2 \varrho(\mathfrak{r}) \tag{16}$$

und der Elektronendichte $\varrho(\mathfrak{r})$. Im ungestörten idealen Gitter lassen sich die Lösungen $\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})$ in der Form $u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ mit periodischem $u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})$ schreiben. Aus jeder dieser Funktion entwickelt sich bei infinitesimaler Verschiebung des Kernes 0 um $\mathfrak{s}^0$ eine Funktion:

$$\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}; \mathfrak{s}) = u_{\mathfrak{k}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} + \sum_l \frac{\partial \varphi_{\mathfrak{k}}}{\partial X_l^0} s_l^0 + \cdots$$

Wir wollen $\partial \varphi_{\mathfrak{k}} / \partial X_l^0$ wieder in der Form $u_{\mathfrak{k}l} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ schreiben ($u_{\mathfrak{k}l}(\mathfrak{r})$ ist natürlich nicht mehr periodisch). Die Differentialgleichung für $u_{\mathfrak{k}l}(\mathfrak{r})$

[7] HUANG, K.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 178 (1950).

[8] WIGNER, E., u. F. SEITZ: Phys. Rev. **46**, 509 (1934). — SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, S. 333f. 1940.

bekommen wir durch Ableitung von (15) nach X_l^0:

$$\left.\begin{aligned}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V + \frac{\hbar^2 \mathfrak{k}^2}{2m} - \varepsilon(\mathfrak{k}) - i\frac{\hbar^2}{2m}(\mathfrak{k}, \operatorname{grad})\right\} u_{\mathfrak{k}l} \\ = \left\{\frac{\partial}{\partial X_l^0}(\varepsilon(\mathfrak{k}) - V)\right\} u_{\mathfrak{k}}.\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Da bei Na das Leitungsband nur halbvoll ist, kann man die Lösungen durch Potenzreihenentwicklung nach $\mathfrak{k}$ bekommen[9], bei Na stellt schon das nullte Glied $u_0 = u$ der Entwicklung allein eine gute Näherung dar. Wir nehmen also auch auf der linken Seite von (17) nur das Glied $u_{0l} = u_l$ für $\mathfrak{k} = 0$ mit, und bekommen dafür die Gleichung:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \varepsilon_0\right\} u_l = \frac{\partial(\varepsilon_0 - V)}{\partial X_l^0} u. \tag{18}$$

Außerdem für die Änderung von ϱ, wenn wir $u(\mathfrak{r})$ als normiert in der Elementarzelle ansehen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial X_l^0} = \frac{2}{N}\sum_{\mathfrak{k}} (u_{\mathfrak{k}l} u_{\mathfrak{k}}^* + \text{conj. compl.}) = 2 u_l u. \tag{19}$$

Strenggenommen kämen hierzu noch Beiträge, welche sich durch Deformation der Oberfläche der FERMI-Kugel bei Verschiebung der Kerne ergeben. Es wird im Anhang gezeigt, daß diese ebenso wie $\partial \varepsilon_0 / \partial X_l^0$ in unserer Näherung verschwinden. Man bekommt dann schließlich:

$$\left.\begin{aligned}&\text{a)}\ \left\{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V - \varepsilon_0\right\} u_l = -\frac{\partial V}{\partial X_l^0} u \\ &\text{b)}\ \frac{\partial V}{\partial X_l^0} = -\frac{\partial V^j}{\partial x_l} + \frac{\partial V^\varrho}{\partial X_l^0} \\ &\text{c)}\ \Delta \frac{\partial V^\varrho}{\partial X_l^0} = -8\pi e^2 u_l u.\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Ganz in der Nähe von $\mathfrak{r} = 0$ verschiebt sich u praktisch starr mit dem Kern 0, es ergibt sich als Lösung:

$$u_l = -\frac{\partial u}{\partial x_l}; \qquad \frac{\partial V}{\partial X_l^0} = -\frac{\partial V}{\partial x_l}.$$

Für größere $|\mathfrak{r}|$ ist $V^j(\mathfrak{r}) = -\frac{e^2}{|\mathfrak{r}|}$ also $\Delta V^j = 0$ man kann also in (20c) zu V^ϱ einfach V^j dazuaddieren. Wir machen noch den Ansatz: $u_l = u w_l$ und bekommen damit

$$\left.\begin{aligned}&\text{a)}\ -\frac{\hbar^2}{2m}\{u \Delta w_l + 2 \operatorname{grad} u \operatorname{grad} w_l\} = -V_l u \\ &\text{b)}\ \Delta V_l = -8\pi e^2 u^2 w_l.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

[9] BARDEEN, J.: J. Chem. Phys. 6, 367 (1938).

In dem Bereich zwischen den Kernen gilt nach Wigner und Seitz in guter Näherung: $u = \text{const}$.
Also: $\operatorname{grad} u = 0$; $u^2 = 1/V_z$

$$\Delta\Delta w_l = \frac{w_l}{a^4}; \quad a = \frac{1}{2}\sqrt[4]{\frac{a_0 V_z}{\pi}}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0{,}5\ \text{Å}. \tag{22}$$

Die einzige Lösung, welche bei kleineren $|\mathfrak{r}|$ an $-\partial u/\partial x_l$ anschließt, und bei größeren $|\mathfrak{r}|$ verschwindet, ist:

$$w_l^0 = -\frac{\partial}{\partial x_l} A \frac{e^{-\frac{|\mathfrak{r}|}{a}}}{|\mathfrak{r}|}. \tag{23}$$

Für V_l können wir in nullter Näherung überall die Lösung (für nicht zu kleine $|\mathfrak{r}|$) von

$$\Delta V_l = -\frac{8\pi e^2}{V_z} w_l^0 \to V_l = \text{const} \cdot w_l^0 \tag{24}$$

einsetzen, denn Korrekturen an w_l ändern zwar die zweite Ableitung von V_l, aber nur wenig an V_l selbst. Dann verhalten sich aber für $|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}| \ll l$ $(\mathfrak{m} \neq 0)$ die Inhomogenitäten der Gl. (21a) und auch die Anschlußbedingungen von $w(\mathfrak{r})$ an die Lösung $w^0(\mathfrak{r})$ im Gebiet zwischen den Kernen näherungsweise wie

$$V_l(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) : V_l(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) = w_l^0(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) : w_l^0(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}).$$

Also wird auch für die Lösung w_l selbst:

$$w_l(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) : w_l(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) = w_l^0(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) : w_l^0(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) \tag{25}$$

und die Verhältnisse $\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) : \sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}})$ sind damit näherungsweise gegeben durch:

$$\sigma(\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}) = \frac{\text{const}}{|\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}|} \exp\left\{-\frac{|\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}}|}{a}\right\}.$$

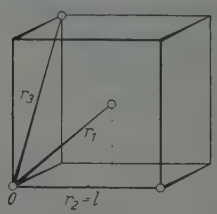


Fig. 1. Anordnung der Atome im raumzentrierten Gitter.

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Nachbarn 1., 2. und 3. Ordnung im raumzentrierten Gitter. Wir geben die zugehörigen Kopplungskonstanten in Form von dreireihigen Matrizen an (die Konstanten entsprechender Atome gleicher Ordnung ergeben sich aus den angegebenen durch Vertauschungen einiger Spalten, Zeilen und Vorzeichen):

$$\left.\begin{aligned} \{\Phi_{kl}^{10}\} &= -\begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix} \qquad \{\Phi_{kl}^{20}\} = -\begin{bmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{bmatrix} \\ \{\Phi_{kl}^{30}\} &= -\begin{bmatrix} \alpha'' & 0 & 0 \\ 0 & \beta'' & \gamma'' \\ 0 & \gamma'' & \beta'' \end{bmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

bei Zentralkräften mit dem Potential $\varphi(r)$ wäre:

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\varphi''(r_1) + \frac{2}{r_1}\varphi'(r_1)\right)$$

$$\beta = \frac{1}{3}\left(\varphi''(r_1) - \frac{1}{r_1}\varphi'(r_1)\right)$$

$$\alpha' = \varphi''(r_2)$$

$$\beta' = \frac{1}{r_2}\varphi'(r_2).$$

Vernachlässigt man bei Nachbarn 3. Ordnung die Kräfte senkrecht zur Verbindungslinie $\mathfrak{R}^0 - \mathfrak{R}^m$ (das entspricht der Annahme von Federbindungen), dann wird:

$$\alpha'' = 0; \quad \beta'' = \gamma''$$

und man hat ein Modell mit fünf atomistischen Parametern, die man vollständig aus den elastischen Konstanten und den berechneten Verhältnissen $\sigma(\mathfrak{R}^m)$ bestimmen kann. Der Zusammenhang mit den elastischen Konstanten lautet nach Ausführung der Summen in (12a) und (12)

$$\left.\begin{aligned} l\,c_{11} &= 2(\alpha + \alpha' + 4\beta'') \\ l\,c_{44} &= 2(\alpha + \beta' + 2\alpha'' + 2\beta'') \\ l(c_{12} + c_{44}) &= 4(\beta + 2\gamma'') \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

($l = r_2$ die Kantenlänge des Elementarkubus = Abstand übernächster Nachbarn.)

Tabelle 1. *Kopplungskonstanten von Na.*

	1	2	
α	0,81	1,24	$\cdot 10^3$ dyn/cm
β	1,03	1,24	
α'	0,34	0,30	
β'	0,34	0	
β''	0,04	0	
Θ	151	164	[°K]

In Tabelle 1 haben wir unter 1 die berechneten Kopplungskonstanten angegeben. Zum Vergleich stehen unter 2 die Werte für das einfache Federbindungsmodell[10]. Die Werte für Θ sind: Nach 1: $\Theta = 151°$ K, nach 2: $\Theta = 164°$ K, empirisch[11]: $° = 155°$ K. Die benutzten elastischen Konstanten stammen von Quimby und Siegel[12] und sind bei $T \approx 80°$ gemessen, für das wir auch den empirischen Θ-Wert angegeben haben. Ihre Kompressibilität weicht von der von Bender[13] angegebenen merklich ab. Quimby und Siegel vermuten, daß ihre Kompressibilität etwas zu groß ist. Bei Berücksichtigung

[10] Leibfried, G., u. W. Brenig: Z. Physik **134**, 451 (1933).
[11] Simon, F. E., u. W. Zeidler: Z. phys. Chem. **123**, 383 (1926).
[12] Quimby, S. L., u. S. Siegel: Phys. Rev. **54**, 293 (1938).
[13] Bender, O.: Ann. Phys. **34**, 359 (1939).

dieser Tatsache würde die Übereinstimmung unserer Rechnungen mit der Erfahrung verbessert, die des einfachen Federmodells verschlechtert. Mit den Benderschen Konstanten ergäbe sich sowohl nach 1 wie 2 ein Wert von $\Theta \approx 166°$ K, der also zu hoch liegt. Die von Bender mitbenutzte Bridgmansche Kompressibilität scheint demnach zu klein zu sein.

4. Die Beiträge der inneren Schalen.

Die Alkalien bilden insofern ein relativ einfaches Beispiel, als bei ihnen die Einflüsse der inneren Schalen auf die Bindungsverhältnisse zu vernachlässigen sind. Das ist bei den übrigen Metallen nicht mehr der Fall. Dadurch entstehen insbesondere bei den Übergangsmetallen Schwierigkeiten, denn es ist nicht klar, ob zur Beschreibung der nichtabgeschlossenen inneren Schalen das Bändermodell oder das Heitler-London-Modell geeigneter ist, oder ob die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Konfigurationen bei beiden Modellen zu groben Fehlern führt[14].

Die Beiträge der abgeschlossenen inneren Schalen zur potentiellen Energie Φ hat man im allgemeinen durch Zentralkräfte mit einem Potential etwa der Art $\varphi(r) = A\, e^{-r/d}$ beschrieben. Diese Annahme läßt sich ganz gut verstehen im Rahmen des Heitler-London-Modells bei Vernachlässigung der Nichtorthogonalität der Einelektronenwellenfunktionen. Wir wollen diese Annahme versuchsweise übernehmen zur Abschätzung der Kopplungsparameter bei Cu (Beispiel eines Edelmetalles), Wolfram (Beispiel eines nichtferromagnetischen Übergangsmetalles), Eisen (ferromagnetisches Übergangsmetall).

Es zeigt sich, daß man mit Hilfe des Modells qualitativ die Verhältnisse ganz gut beschreiben kann, insbesondere pauschale Größen, wie die elastischen Konstanten und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Jedoch bei Cu und W, wo die Rechnungen quantitativ etwas weiter geführt werden konnten, zeigen sich deutlich Stellen, bei denen das Modell versagt.

Bei Cu scheint sogar fraglich, ob eine Erweiterung des vereinfachten Heitler-London-Modells durch Berücksichtigung der Nichtorthogonalität der Atomeigenfunktionen imstande ist, die Messungen des thermischen Röntgenstreulichtes zu erklären.

5. Kupfer.

Fig. 2 zeigt die Anordnung der Nachbarn 1. bis 3. Ordnung im flächenzentrierten Gitter. In (28) sind die zugehörigen Kopplungs-

[14] Slater, J. C.: Rev. Mod. Phys. **25**, 199 (1953).

parameter wieder in Form von dreireihigen Matrizen angegeben

$$\left.\begin{aligned}
\{\Phi_{kl}^{00}\} &= 2(2\alpha + 4\beta + \alpha' + 2\beta' + 4\alpha'' + 8\beta'') \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
\{\Phi_{kl}^{10}\} &= -\begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \gamma \\ 0 & \gamma & \beta \end{bmatrix}; \quad \{\Phi_{kl}^{20}\} = -\begin{bmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{bmatrix} \\
\{\Phi_{kl}^{30}\} &= -\begin{bmatrix} \alpha'' & \delta'' & \delta'' \\ \delta'' & \beta'' & \gamma'' \\ \delta'' & \gamma'' & \beta'' \end{bmatrix}.
\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Der Zusammenhang mit den elastischen Konstanten lautet:

$$\left.\begin{aligned}
l\,c_{11} &= 4\beta + 4\alpha' + 16\alpha'' + 8\beta'' \\
l\,c_{44} &= 2\alpha + 2\beta + 4\beta' + 4\alpha + 20\beta \\
l(c_{12} + c_{44}) &= 4\gamma + 8\gamma'' + 32\delta''.
\end{aligned}\right\} \quad (29)$$

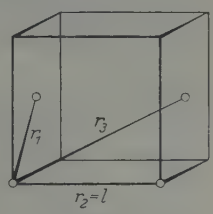


Fig. 2. Anordnung der Atome im flächenzentrierten Gitter.

Wir setzen nun für die Energie ε pro Atom an: $\varepsilon = \varepsilon_v + \varepsilon_j$.

Den Beitrag ε_j der inneren Schalen schreiben wir als Summe von Zentralkräften:

$$\varepsilon_j = \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{n}} \varphi(|\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}} + \mathfrak{s}^{\mathfrak{n}}|) = \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{n}} \varphi_{\mathfrak{n}}.$$

Die Beiträge von ε_j zu den Kopplungskonstanten bekommen dann die Form

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_j = \frac{\varphi_1'}{r_1}; \quad \beta_j = \frac{1}{2}\left(\varphi_1'' + \frac{\varphi_1'}{r_1}\right); \quad \gamma_j = \frac{1}{2}\left(\varphi_1'' - \frac{\varphi_1'}{r_1}\right) \\
\alpha_j' = \varphi_2''; \quad \beta_j' = \frac{\varphi_2'}{r_2}.
\end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Wegen der geringen Überlappung der inneren Schalen wollen wir die Kopplungen zwischen Nachbarn dritter Ordnung sowie bei Nachbarn zweiter Ordnung Kräfte senkrecht zur Verbindungslinie vernachlässigen, d.h. $|\beta_j'| = \frac{|\varphi_2'|}{r_2} \ll |\alpha'|$. Dem Vorzeichen nach wird $\varphi_2' < 0$ sein, da zwischen wenig überlappenden *abgeschlossenen* Schalen im allgemeinen abstoßende Kräfte wirken. Der Beitrag der Valenzelektronen, ε_v, enthält Mehrkörperkräfte, die nach Art der eben bei Na vorgeführten Rechnungen behandelt werden können. Weiterhin wird die Änderung von ε_v bei homogenen Scherungen nur durch die elektrostatische Abstoßung der einwertig positiven Ionen geliefert[15] und die Änderung von $\varepsilon_v = \varepsilon_0 + \varepsilon_f$ bei homogenen Kompressionen ist in Fig. 3 angegeben[15].

[15] Fuchs, K.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 585 (1935); **153**, 622 (1936).

Damit lassen sich im Prinzip die Beiträge c^v_{ik} der Valenzelektronen zu den elastischen Konstanten bestimmen. Es ergibt sich für die Schubmoduln[15]

$$c^v_{44} = 0{,}257 \cdot 10^{11}\,\mathrm{dyn/cm^2}; \quad \tfrac{1}{2}\,(c^v_{11} - c^v_{12}) = 0{,}0286 \cdot 10^{11}\,\mathrm{dyn/cm^2}. \tag{31}$$

Zur Bestimmung des Kompressionsmoduls hätte man zu bilden

$$\left.\begin{aligned} K^v &= \frac{1}{3}\,(c^v_{11} + 2c^v_{12}) = V_z \frac{d^2 \varepsilon_v}{d\,V_z^2} \\ &= \frac{4}{9}\,(\varepsilon''_0(l) + \varepsilon''_f(l))/l - \frac{8}{9}\,(\varepsilon'_0(l) + \varepsilon'_f(l))/l^2. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Zur Abschätzung dieser Terme kann man bei den Alkalien annehmen:

1. An der Stelle des Minimums von $\varepsilon_v + \varepsilon_j$ ist $\varepsilon''_0 \ll \varepsilon''_f$.

2. Da die inneren Schalen sehr hart sind, liegt das Minimum von $\varepsilon_v + \varepsilon_j$ sehr nahe bei dem Minimum von $\varepsilon_v = \varepsilon_0 + \varepsilon_f$, also kann man auch $\varepsilon'_v/l \ll \varepsilon''_f$ annehmen. Damit wird $K^v = \frac{4}{9}\,\varepsilon''_f/l$, welches man bei der Annahme freier Elektronen nach der SOMMERFELDschen Formel leicht abschätzen kann.

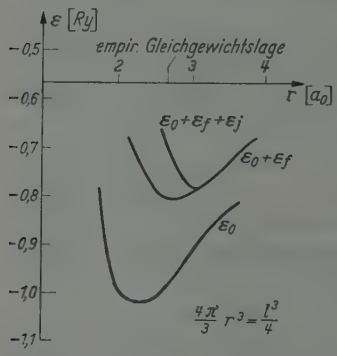


Fig. 3. Abhängigkeit der Energie ε_0 des unteren Bandrandes der Valenzelektronen und der FERMI-Energie ε_f von der Gitterkonstanten l. (Nach FUCHS.)

Bei Cu jedoch ist Annahme 2 wegen der starken Abweichung von den CAUCHY-Relationen falsch, denn die vollständige Gleichgewichtsbedingung lautet offenbar:

$$\varepsilon'_v + \varepsilon'_f = 0. \tag{33}$$

Nun ergibt sich aus (29), (30)

$$\varepsilon'_j/l = 3\,(\varphi'_1/r_1) = 3\,l\,(c^j_{44} - c^j_{12})/8. \tag{34}$$

Diese Größe kann man aus den empirischen elastischen Konstanten, nach Abzug der Beiträge der Valenzelektronen (31) und $K^v = \frac{4}{9}\,\varepsilon''_f/l$ bestimmen. Sie ergibt sich als von fast gleicher Größe wie K^v, d.h. wegen (33) könnte dann auf keinen Fall ε'_v/l gegenüber ε''_f vernachlässigt werden*. Man muß also entweder den Beitrag von $\varepsilon'_0 + \varepsilon'_f$ zu K^v berücksichtigen oder man muß auch $\varepsilon'_j = 0$ annehmen. Was von beiden richtiger ist, läßt sich zur Zeit schwer entscheiden, da sowohl die Berechnungen der Elektronenbänder von Cu nach FUCHS als auch die von KRUTTER[16] viel zu kleine Werte für die Bindungsenergie liefern. Um zu einer Abschätzung zu gelangen, haben wir beide Möglichkeiten

* Bei N. F. MOTT (Progr. Metal Phys. **3**, 91 ff.) ist diese Tatsache übersehen worden. Außerdem muß es in seiner Tabelle 5, S. 92 heißen: $K\,\Omega = \frac{2}{3}\,r^2\,W''$ (f. c. cubic) bzw. $= \frac{4}{9}\,r^2\,W''$ (b. c. cubic).

[16] KRUTTER, H. M.: Phys. Rev. **48**, 664 (1935).

diskutiert und im Schlußresultat einfach das arithmetische Mittel der Kopplungsparameter gebildet. Da die beiden Annahmen zu merklich verschiedenen Werten führen, sind die endgültigen Werte mit einer relativ großen Unsicherheit von etwa $\pm 25\,\%$ behaftet und nur als Abschätzung zu betrachten. Wir diskutieren also folgende zwei Modelle:

$$1.\quad \varepsilon_0' + \varepsilon_f' = -\varepsilon_j' = -\varphi_1'/r_1 = 0 \rightarrow c_{12}^j = c_{44}^j.$$

Die beiden unbekannten Parameter φ_1'' und φ_2'' lassen sich dann aus c_{44}^j und $c_{11}^j - c_{12}^j$ bestimmen.

Damit bekommt man den Beitrag K^j der inneren Schalen zum Kompressionsmodul und aus dem empirischen K nach Abzug von K^j auch K^v.

$$2.\quad \varphi_1' \neq 0;\quad \tfrac{4}{9}\,\varepsilon_f''/l = 0{,}39 \cdot 10^{11}\,\mathrm{dyn/cm^2}$$

(berechnet nach der SOMMERFELDschen Formel).

Die drei atomistischen Parameter φ_1'', φ_1'/r_1, φ_2'' lassen sich dann aus den drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} l\,c_{44}^j &= l(c_{44} - c_{44}^v) = \varphi_1'' + 3\,\frac{\varphi_1'}{r_1}, \\ l(c_{11}^j - c_{12}^j) &= l(c_{11} - c_{12} - c_{11}^v + c_{12}^v) = \varphi_1'' + 7\,\frac{\varphi_1'}{r_1}, \\ l\,K &= \frac{4}{9}\,\varepsilon_f'' + \frac{4}{3}\,(\varphi_1'' + \varphi_2''). \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

[beachte, daß in $K = K^j + K^v$ wegen (33) die ersten Ableitungen von $\varepsilon_j + \varepsilon_v$ nicht vorkommen] berechnen.

Zur Bestimmung der Beiträge der Valenzelektronen zu den Kopplungsparametern wurde in beiden Fällen die oben bei Na schon benutzte Methode angewandt. Um die Anzahl der Parameter wieder auf fünf zu reduzieren, wurden die Kräfte bei Verschiebungen senkrecht zur Verbindungslinie bei den Nachbarn zweiter und dritter Ordnung vernachlässigt. Das bedeutet,

$$\alpha_v = 0,\quad \beta_v = \gamma_v,\quad \beta_v' = 0,\quad \alpha_v'' = 2\delta_v'' = 4\beta_v'' = 4\gamma_v''. \tag{36}$$

In Tabelle 2 befinden sich die Endresultate. Zum Vergleich haben wir noch folgende Werte mit aufgeführt:

1. Modell mit nächster Nachbarkopplung. Die Parameter α, β, γ sind aus den drei elastischen Konstanten bestimmt.

2. Modell mit Federbindungen zwischen Nachbarn erster und zweiter Ordnung. Dann gilt $\alpha = \beta' = \alpha'' = \delta'' = \beta'' = \gamma'' = 0$. Die Parameter $\beta = \gamma$ und α' sind aus den beiden Schubmoduln bestimmt.

3. Die sich aus unseren Modellen 1. und 2. ergebenden Mittelwerte.

4. Die aus dem thermischen Röntgenstreulicht unter Vernachlässigung von Nachbarn höherer als dritter Ordnung bestimmten Werte[17].

[17] JACOBSEN, E. H.: Phys. Rev. **97**, 654 (1955).

Tabelle 2. *Kopplungskonstanten und Θ-Werte von Cu für verschiedene Modelle.* (Erläuterung im Text.)

	1	2	3	4	
α	−0,17	0	0	0,48	$\cdot 10^4$ dyn/cm
β	1,53	1,36	1,3	0,87	
γ	1,79	1,36	1,72	1,25	
α'	0	−0,024	0,15	0,35	
β'	0	0	<0	−0,072	
α''	0	0	0,01	0,09	
β''	0	0	0	−0,022	
γ''	0	0	0	−0,015	
δ''	0	0	0	0,06	
Θ	325	313	312	297	[°K]

In der unteren Zeile befinden sich die zugehörigen Θ-Werte. Im Temperaturbereich zwischen 80° und 160° K ist nach den Messungen von Gaffney und Overton[18] Θ sehr gut konstant mit $\Theta = 313°$ K. Damit ist das Modell 1 nicht vereinbar, was offenbar an der Vernachlässigung von Kopplungen zwischen Nachbarn höherer Ordnung liegt. 2. und 3. stimmen gut mit den Messungen überein, es ist jedoch zu bedenken, daß die Werte der elastischen Konstanten bei Zimmertemperatur benutzt worden sind. Die Berücksichtigung ihrer Temperaturabhängigkeit würde eine Erhöhung der angegebenen Θ-Werte um $\approx 5°$ K bedingen.

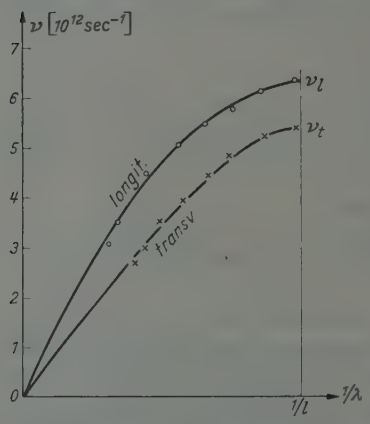


Fig. 4. Abhängigkeit der Frequenz ν von der Wellenlänge für die Gitterwellen in [100]-Richtung bei Cu. Es ist nach der Gittertheorie:

$$M(2\pi\nu_l)^2 = 16(\beta + 2\beta'')$$

$M(2\pi\nu_t)^2 = 8(\alpha + \beta + 2\alpha'' + 2\beta'')$, da im allgemeinen $|\beta''| \approx |\alpha''| \ll \beta$ ist, bedeutet obige Figur: $\alpha \approx \beta$.

Die gemessenen Kopplungskonstanten ergeben einen etwas zu kleinen Wert für Θ, was aber wohl damit zusammenhängt, daß sie auch einen zu kleinen Wert für c_{44} liefern. Die Übereinstimmung von 3. mit den gemessenen Kopplungskonstanten ist besser als bei dem einfachen Federbindungsmodell, jedoch bleibt eine entscheidende Diskrepanz: Der außerordentlich große Wert von α, welcher eine große rücktreibende Kraft bei Verschiebungen senkrecht zur Verbindungslinie zwischen den nächsten Nachbarn bedeutet und sich experimentell[19] eindeutig an der hohen Grenzfrequenz der Transversalwellen in Richtung [100] zeigt (s. Fig. 4), läßt sich nicht erklären. Im Rahmen des

[18] Gaffney, J., u. W. Overton: Phys. Rev. **95**, 602 (1954).
[19] Jacobsen, E. H.: Phys. Rev. **97**, 654 (1955).

Modelles mit Zentralkräften entspräche er einem relativ großen positiven Wert von φ_1', d.h. einer sehr starken Anziehung zwischen den nächsten Nachbarn, welche im Zusammenhang mit dem HEITLER-LONDON-Modell bei Vernachlässigung der Nichtorthogonalität nicht zu verstehen ist. Es ist nun die Frage, ob Einflüsse der Nichtorthogonalität den großen Wert von α erklären können. Nach den Rechnungen von LÖWDIN[20] liefern sie positive Beiträge zum Schubmodul c_{44}, korrigieren also die Werte nullter Näherung in der richtigen Richtung. Jedoch müßte in unserem Fall die Korrektur von mindestens gleicher Größe sein wie der Effekt nullter Näherung, um den großen positiven α-Wert zu erklären. Dann ist es aber sehr fraglich, ob die Benutzung der ungestörten Atomeigenfunktionen (d.h. im Bändermodell der tight-binding-Näherung) als nullte Näherung überhaupt brauchbar ist.

6. Wolfram.

Fig. 5 zeigt die *s*-*d*-Bänder von Wolfram. Die Bänder 4, 5, 6 sind sehr breit und in dem Bereich unterhalb der FERMI-Grenze (gestrichelte Linie) gut durch die Verteilungsfunktion freier Elektronen darstellbar. Ihr Beitrag zu den elastischen und Kopplungskon-

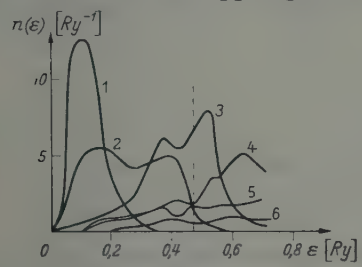


Fig. 5. Die Bänder der $s-d$-Elektronen von W nach MANNING und CHODOROW [Phys. Rev. **56**, 787 (1939)].

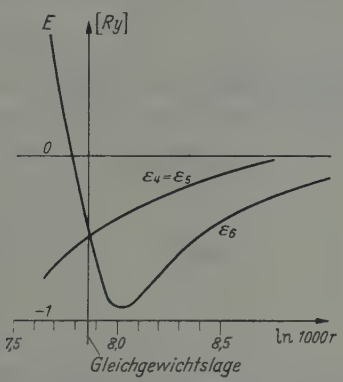


Fig. 6. Abhängigkeit der unteren Bandränder der Bänder 4—5 und 6 von Fig. 5 von der Gitterkonstanten $\left(a_0 = \text{BOHR-Radius},\ r = \frac{\sqrt{3}}{4}\frac{l}{a_0}\right)$.

stanten kann daher wie bei den Valenzelektronen von Kupfer abgeschätzt werden. Da er sehr klein ist (etwa nur 10% des Gesamtwertes), kommt es diesmal auf eine genaue Berechnung der Kompressibilität nicht an. Versucht man nun, die Beiträge der Bänder 1, 2, 3 zur Bindung durch Zentralkräfte zu beschreiben, so stellt sich heraus, daß der Verlauf der unteren Bandränder von 4, 5, 6 (Fig. 6) dann nicht mit den empirischen elastischen Konstanten vereinbar ist. Denn für die Beiträge der inneren Schalen zu

[20] Some Properties of Ionic Crystals. Uppsala 1948.

$(c_{12}^j - c_{44}^j) = -2\frac{d\varepsilon_j}{dV_z}$ * bekommt man nach Tabelle 3 positive Werte. Das heißt, die inneren Schalen hätten insgesamt abstoßende Tendenz. Das gleiche gilt aber bei genauerer Betrachtung von Fig. 6 wegen der sehr stark abstoßenden Tendenz des Bandes 6 auch für die äußeren Schalen. Das heißt, mit reinen Zentralkräften läßt sich die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllen. Es scheint deshalb fraglich, ob die von ISENBERG[21] angegebenen Zusammenhänge zwischen Antiferromagnetismus und Bindung bei Wolfram vorliegen. Eine Untersuchung des thermischen Röntgenstreulichtes wäre zur Klärung der Verhältnisse von großem Interesse.

Tabelle 3. *Die Beiträge der inneren Schalen zu den elastischen Konstanten von W.*

	Exper.[22]	Innere Schalen	Valenzelektronen	
c_{11}	50,1	45,9	4,2	$\cdot 10^{11}$ dyn/cm²
c_{12}	19,8	16,0	3,8	
c_{44}	15,1	13,4	1,7	

7. Eisen.

Fig. 7 zeigt die Bänder von α-Eisen (kubisch-raumzentriert), Tabelle 4 die gemessenen Kopplungskonstanten. Zu letzteren ist zu sagen,

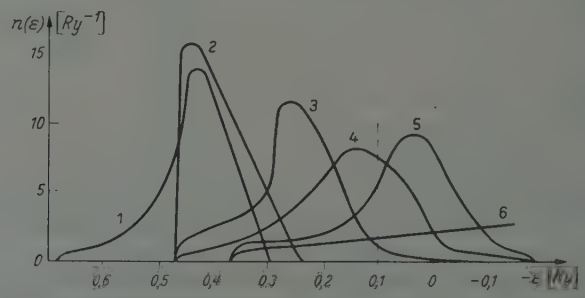


Fig. 7. Die s—d-Bänder von α-Fe nach MANNING [Phys. Rev. **63**, 190 (1943)].

daß der Wert von $\alpha' + 2\beta'$ vermutlich etwas zu klein ist. Dafür spricht folgendes:

1. Nach (10) sind die Größen 3α, $\underline{\alpha' + 2\beta'}$, $\alpha'' + 2\beta''$ direkt proportional zu den Größen $\sigma(r_1)$, $\sigma(r_2)$, $\sigma(r_3)$, d.h. nach Tabelle 4 ist

$$\sigma(r_1):\sigma(r_2):\sigma(r_3) = 3{,}5:0{,}66:0{,}6.$$

* Diese Formel folgt aus (27) wie (34) aus (29).

[21] ISENBERG, J.: Phys. Rev. **83**, 637 (1951).

[22] WRIGHT, S. J.: Proc. Roy. Soc. A **126**, 613 (1930).

Es fällt auf, daß $\sigma(r_2)$ unverhältnismäßig klein im Vergleich zu $\sigma(r_1)$ ist. Wäre z. B. der Abfall von $\sigma(r_1)$ nach $\sigma(r_2)$ exponentiell, so gehörte dazu eine Abfallsbreite von

$$d = \frac{r_2 - r_1}{\ln \sigma(r_1) - \ln \sigma(r_2)} = 0{,}08\, l\,,$$

welche also etwas kleiner ist als ein zehntel Gitterkonstante. Andererseits ist σ bei den Nachbarn zweiter Ordnung praktisch genau so groß wie bei den relativ weit entfernten Nachbarn dritter Ordnung. Beides ist ziemlich unwahrscheinlich.

Tabelle 4. *Die Kopplungskonstanten von α-Fe nach* CURIEN [23].

$\alpha = 1{,}17$	$\beta = 1{,}19$	$\cdot 10^4$ dyn/cm
$\alpha' = 1{,}16$	$\beta' = -0{,}25$	
$\alpha'' = 0{,}08$	$\beta'' = \gamma'' = 0{,}26$	

2. Nach (11) bestimmt die Größe

$$2(4\alpha + \underline{\alpha' + 2\beta'} + 2\alpha'' + 4\beta'')$$

die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. Es ergibt sich nach Tabelle 4 ein Wert von 370° K $= \Theta$, während der empirische Wert sehr viel höher liegt, sicher oberhalb von 415° K [24].

3. Bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten sind die elastischen Konstanten mitbenutzt. Die Beziehungen (27) sind also genau erfüllt, dagegen liefern die experimentellen Dispersionskurven für die Größe $2\alpha + \underline{\alpha' + 2\beta'}$ einen etwa 7% größeren Wert als die Zahlen in Tabelle 4.

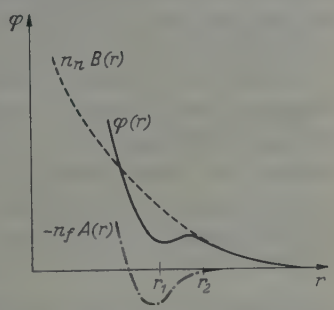


Fig. 8. Potentialkurven für Eisen.

Aus diesem Grunde und wegen der großen Unsicherheiten in der Beschreibung der *d*-Elektronen hat es vorläufig keinen Sinn, sehr genaue Rechnungen mit irgendeinem Modell durchzuführen. Wir beschränken uns deshalb darauf, die experimentellen Resultate nur qualitativ zu deuten. Abgesehen von den kleineren Beiträgen der wieder fast freien Elektronen der Bänder 5, 6 und den sicher vorhandenen Mehrkörperkräften wollen wir versuchen, die Beiträge der inneren Schalen durch Zentralkräfte zu beschreiben.

Diese können wir aufteilen in die Anteile der nichtferromagnetischen Elektronen, welche in der Hauptsache die schmalen Bänder 1 und 2 voll besetzt haben, und die der ferromagnetischen Elektronen. Die Beiträge der vollen Bänder haben vermutlich abstoßende Tendenz, beschrieben etwa durch ein Potential $B(r)$ (Fig. 8), während bei den Elektronen, die zum Ferromagnetismus beitragen, die Wechselwirkung

[23] CURIEN, H.: Thèses Paris 1952.

[24] CLUSIUS, K., u. L. SCHACHINGER: Z. Naturforsch. 7a, 185 (1952).

zwischen den Spins hinzutritt (im HEITLER-LONDON-Modell: $-\frac{A(r)}{2}\left(1+(\vec{\sigma}_1,\vec{\sigma}_2)\right)$.

$n_n B(r) - n_f A(r)$ ist dann in den Formeln (26) für $\varphi(r)$ einzusetzen. $n_n, n_f \approx$ Zahl der Elektronen in den Bändern 1 und 2, bzw. 3 und 4. Damit wird plausibel, daß $\varphi_1' \approx 0$, $\varphi_2' < 0$ ist, d.h. nach (26), (27)

$$1. \quad \alpha \approx \beta$$

$$2. \quad \beta' < 0.$$

Mehr auszusagen hat bei diesen vagen Betrachtungen wohl keinen Sinn, denn die Verhältnisse können in Wirklichkeit durch die Beiträge von Mehrkörperkräften wesentlich komplizierter sein. Es gibt jedoch noch ein empirisches Argument für die Richtigkeit unserer qualitativen Betrachtungen: Oberhalb des paramagnetischen CURIE-Punktes, wo die Nahordnung der Spineinstellungen zerstört ist, wird $\overline{(\vec{\sigma}_1,\vec{\sigma}_2)} = 0$. Das heißt, zwischen den nächsten Nachbarn im Gitter tritt im Vergleich zum ferromagnetischen Metall eine Abstoßung auf. Es ist aber bekannt[25], daß ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit Abstoßung zwischen den nächsten Nachbarn eine Tendenz zur Instabilität hat [bei hinreichend starker Abstoßung wird der Schubmodul $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ Null]. Tatsächlich wandelt sich das raumzentrierte α-Fe relativ dicht oberhalb des CURIE-Punktes in das flächenzentrierte γ-Fe um. Außerdem geht der Umwandlungspunkt beim Zulegieren von Co bzw. Ni *mit dem* CURIE-*Punkt gleichsinnig* zu höheren bzw. tieferen Temperaturen über.

Es wäre von Interesse, diesen offenbar bestehenden Zusammenhang zwischen dem Ferromagnetismus und den Bindungsverhältnissen beim Fe durch Messungen des thermischen Röntgenstreulichtes in der Umgebung des CURIE-Punktes zu untersuchen.

Herrn Dr. G. LEIBFRIED danke ich für viele klärende Diskussionen, ebenso Herrn Professor Dr. R. BECKER für sein förderndes Interesse.

Anhang.

1. Wir hatten in (19) die Beiträge zur Dichteänderung, welche sich durch Deformation der FERMI-Zone ergeben, vernachlässigt. Man überlegt sich leicht, daß diese die Form

$$\frac{\partial_f \varrho}{\partial X_l^0} = \frac{V_z}{(2\pi)^3} \oint_{\substack{\text{Oberfläche}\\ \text{der Fermizone}}} \frac{|\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r})|^2 \frac{\partial \varepsilon(\mathfrak{k})}{\partial X_l^0}}{|\operatorname{grad}_{\mathfrak{k}} \varepsilon(\mathfrak{k})|} df_{\mathfrak{k}}$$

haben. Für die Änderung $\partial\varepsilon/\partial X_l^0$ der Energien bei der Verschiebung des Kernes 0 bekommt man aus (17) durch Multiplikation mit $u_{\mathfrak{k}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ und Integration über den ganzen Kristall:

$$\frac{\partial \varepsilon(\mathfrak{k})}{\partial X_l^0} = \int |u_{\mathfrak{k}}|^2 \frac{\partial V(\mathfrak{r})}{\partial X_l^0} d\mathfrak{r}.$$

[25] FUCHS: Proc. Roy. Soc. Lond. **151**, 585 (1935).

In unserer Näherung ist $u_{\mathfrak{l}}$ unabhängig von $\mathfrak{l}$ und ändert sich nicht bei Anwendung der Symmetrieoperationen des Gitters auf $\mathfrak{r}$. Das heißt, bei kubischen Gittern verschwindet $\partial\varepsilon/\partial X_l^0$, weil u gerade, $\partial V/\partial X_l^0$ ungerade in x_l ist.

Damit verschwinden aber die Beiträge $\partial_f\varrho/\partial X_l^0$ zu $\partial\varrho/\partial X_l^0$ und speziell ist auch gezeigt, daß $\partial\varepsilon_0/\partial X_l^0$ verschwindet.

2. Die bei der Verschiebung der Kerne auftretenden Dipolmomente: Wegen der Gleichberechtigung aller Atome bei primitiven Gittern (abgesehen von Randatomen) gilt:

$$\frac{\partial\varrho(\mathfrak{r})}{\partial X_l^{\mathfrak{n}}} = \frac{\partial\varrho(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}})}{\partial X_l^0},$$

d.h.

$$\int x_k \frac{\partial\varrho}{\partial X_l^{\mathfrak{n}}}\,d\mathfrak{r} = \int x_k \frac{\partial\varrho(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}})}{\partial X_l^0}\,d\mathfrak{r} = \int (x_k + X_k^{\mathfrak{n}})\frac{\partial\varrho}{\partial X_l^0}\,d\mathfrak{r} = \int x_k \frac{\partial\varrho}{\partial X_l^0}\,d\mathfrak{r}.$$

Nach Summation über alle $\mathfrak{n}$ und Division durch N bekommt man wegen (5) nach partieller Integration:

$$\int x_k \frac{\partial\varrho}{\partial X_l^0}\,d\mathfrak{r} = Z\,\delta_{kl}$$

und unter Benutzung unserer Darstellung (8):

$$\int \sigma(\mathfrak{r})\,d\mathfrak{r} = Z; \qquad \int \varrho_{kl}(\mathfrak{r})\,d\mathfrak{r} = 0.$$

Das heißt anschaulich: Bei einer infinitesimalen Verschiebung eines Atoms in einem primitiven Gitter verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronendichte im gleichen Maße mit, d.h. insgesamt treten keine Dipolmomente auf.

Weiterhin ergibt sich aus der Gleichberechtigung aller Atome und der Darstellung (8) nach (5):

$$-\frac{\partial}{\partial x_l}\sum_{\mathfrak{n}}\sigma(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) + \sum_n \frac{\partial}{\partial x_n}\sum_{\mathfrak{n}}\varrho_{ln}(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) = -\frac{\partial\varrho}{\partial X_l},$$

woraus folgt

$$\sum_{\mathfrak{n}}\sigma(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) = \varrho(\mathfrak{r}); \qquad \sum_{\mathfrak{n}}\varrho_{ln}(\mathfrak{r}-\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}}) \equiv 0.$$

Auf ähnliche Weise zeigt man, daß keine Quadrupolmomente auftreten können. Erst Oktupolmomente sind möglich.

Dr. W. Brenig, Göttingen, Institut für Theoretische Physik.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 182—200 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München.

Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten.

Von

ADOLF GÖTZBERGER.

Mit 31 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. Juni 1955.)

Es werden Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen und den Mechanismus der verschiedenartigen Kristallisationserscheinungen bei der Kristallisation von im Vakuum aufgedampften Antimonschichten mitgeteilt. Die Sonderstellung des Antimons beruht darauf, daß es sich aus der Dampfphase zunächst in einer relativ beständigen, nichtmetallischen Modifikation niederschlägt. Das weitere Verhalten der so entstandenen Schicht hängt entscheidend davon ab, in welcher Schichtdicke diese vorliegt.

A. Sehr dünne Schichten.

Die nichtmetallische Schicht einer Dicke zwischen (etwas abhängig von den Entstehungsbedingungen) 180 Å und 250 Å ist stabil. Mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenbeugung wurde die Struktur dieser Schichten geklärt[1,3,4,5,6,8,9,10,11]: Das Sb ist amorph in einer mit dem „explosiblen Antimon" identischen Modifikation.

B. Dünne Schichten (200 bis 2000 Å).

Überschreitet eine amorphe Sb-Schicht die angegebene Dicke, dann beginnt die Umwandlung in das metallische, hexagonal-rhomboedrisch kristallisierte Antimon. Diese Umwandlung wurde des öfteren beobachtet[1,2,3,7,9] und insbesondere von LOTMAR[1] genauer beschrieben. Die Umwandlung erfolgt so, daß sich statistisch verteilt Kristallkeime bilden, die sich mit konstanter Geschwindigkeit nach allen Richtungen

---

[1] LOTMAR, W.: Helv. phys. Acta **18**, 369 (1945).
[2] LOTMAR, W.: Helv. phys. Acta **20**, 441 (1947).
[3] MUHRMANN, H.: Z. Physik **54**, 741 (1929).
[4] HASS, G.: Ann. Phys. (5) **31**, 245 (1938).
[5] HASS, G.: Naturwiss. **25**, 232 (1937).
[6] HASS, G.: Kolloid.-Z. **100**, 230 (1942).
[7] VEENEMANS, C. F.: Arch. néerl. Sci. natur. **14**, 84 (1933).
[8] KIRCHNER, F.: Z. Physik **76**, 567 (1932).
[9] KRAMER, J.: Z. Physik **106**, 675 (1937).
[10] SCHULZE, A.: Metallwirtsch. **17**, 1243 (1938).
[11] RICHTER, H., H. BERCKHEIMER u. G. BREITLING: Z. Naturforsch. **9a**, 236 (1954).

ausbreiten. Konstante Geschwindigkeit bedeutet, daß die Radien der Kreise mit konstanter Geschwindigkeit wachsen (s. Fig. 1). Ihre Größenordnung ist etwa $1-10\,\mu$/sec. Die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit geht nach der Beziehung:

$$v = A\, e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

v = Wachstumsgeschwindigkeit der Radien, Q = Aktivierungswärme, A = Konstante.

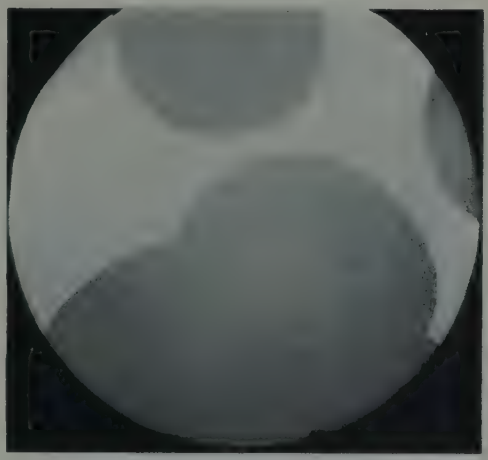


Fig. 1. Kreise während der Kristallisation. Vergr. 16fach.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wurden die Schichten sofort nach dem Aufdampfen in einen Thermostaten gebracht, in dem die Kristallisation von außen mit dem Mikroskop beobachtet werden konnte. Da die Kristallisation unaufhaltsam fortschreitet, steht für die Geschwindigkeitsmessung bei verschiedenen Temperaturen nur ein begrenzter Zeitraum zur Verfügung. Der Thermostat mußte daher die Möglichkeit bieten, die Temperatur in dem in Betracht kommenden Bereich ($-50°$ C bis Zimmertemperatur) rasch zu variieren und auf einem eingestellten Wert hinreichend konstant zu halten. Er bestand aus einer zylindrischen Metallkammer mit Beobachtungsfenstern, durch die mit einer kleinen Turbine dauernd ein Luftkreislauf geblasen wurde. Durch eine Heizspule konnte die Kammer rasch hochgeheizt werden.

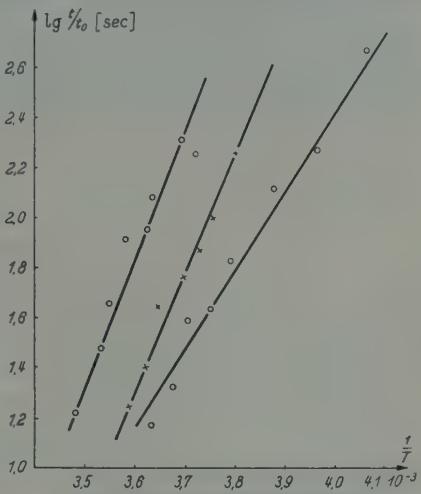


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit.

Zur raschen Temperaturänderung mußte die Wärmekapazität klein sein, was eine Einbuße an Temperaturkonstanz ($\pm 1°$) mit sich brachte. Der Fehler in Q ist daher verhältnismäßig groß, immerhin ist, wie die in Fig. 2 gegebenen Beispiele zeigen, die Linearität von $\lg v$ mit $1/T$

sicher festzustellen. Eine eindeutige Abhängigkeit von Q von der Dicke, der Geschwindigkeit des Aufdampfens, der Unterlage oder anderen kontrollierten Bedingungen der Schicht war nicht feststellbar *. Für alle Kristallisationen in ein und derselben Schicht ist sie konstant.

Die Häufigkeitsverteilung der gefundenen Aktivierungswärmen zeigt Fig. 3. Die vorkommenden Werte liegen ziemlich gleichmäßig um 20000 cal/Mol verteilt. Dieser Wert wurde daher als Mittelwert für eine spätere Berechnung angenommen.

Wenn die Umwandlung abgeschlossen ist, sieht man äußerlich nichts mehr von den abgelaufenen Vorgängen **. Es bietet sich das Bild eines

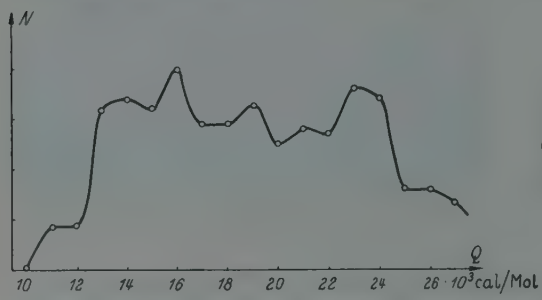


Fig. 3. Statistische Verteilung der Aktivierungsenergien.

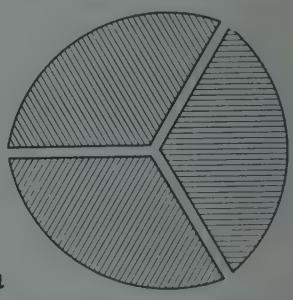


Fig. 4. Wachstumskreis zwischen gekreuzten Polarisatoren. (Nach LOTMAR[12].)

völlig glatten Spiegels. Zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren sieht man nach LOTMAR[12] deutlich die Spuren der Wachstumsvorgänge (Fig. 4). Auffallend sind die der trigonalen Symmetrie des Sb entsprechenden Zonen in den Kreisen. Man beachte auch, daß man die Keime nur in erster Näherung als Kreise betrachten kann.

C. Dicke Schichten (> 2000 Å).

1. Beschreibung der Erscheinungen.

Ein anderer Verlauf der Umwandlung wurde hier zum ersten Male beobachtet. Er wird im folgenden als „Umwandlung 2. Art" bezeichnet im Gegensatz zur „Umwandlung 1. Art", die im vorhergehenden Kapitel

* Nach LOTMAR[12] nimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung annähernd linear mit der Schichtdicke zu. Meine zahlreichen Messungen liefern im allgemeinen die gleiche Tendenz, jedoch scheint die Schichtdicke nur einer von mehreren dafür maßgeblichen Faktoren zu sein.

** Hin und wieder entstehen bei dickeren Schichten, wie schon a. a. O. vielfach beobachtet wurde, kurze Zeit nach der Umwandlung Risse in der Schicht. Sie entstehen wahrscheinlich deshalb, weil das sich zunächst bildende amorphe Antimon eine geringere Dichte besitzt als das kristallisierte, metallische. Es ist fast verwunderlich, daß diese Risse nur sehr selten auftreten.

[12] LOTMAR, W.: Helv. phys. Acta 18, 369 (1945).

beschrieben wurde. Die Umwandlung 2. Art tritt dann ein, wenn es gelingt, das amorphe Antimon in größerer Schichtdicke (über 2000 Å) herzustellen. Dies kann man dadurch erreichen, daß man die Aufdampfgeschwindigkeit stark erhöht, was sowohl durch Annäherung des Schichtträgers an den Ofen, als auch durch Steigerung der Verdampfungstemperatur geschehen kann. Wegen der Langsamkeit der vorhin beschriebenen Umwandlung 1. Art entstehen dabei kurzzeitig amorphe Flächen beträchtlicher Schichtdicke. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden als Schichtträger mikroskopische Deckgläschen verwendet, die 5 bis 10 cm vom Ofen entfernt waren. Die beschriebenen Erscheinungen ändern sich jedoch nicht wesentlich, wenn man andere Unterlagen, z. B. auch Metalle benützt.

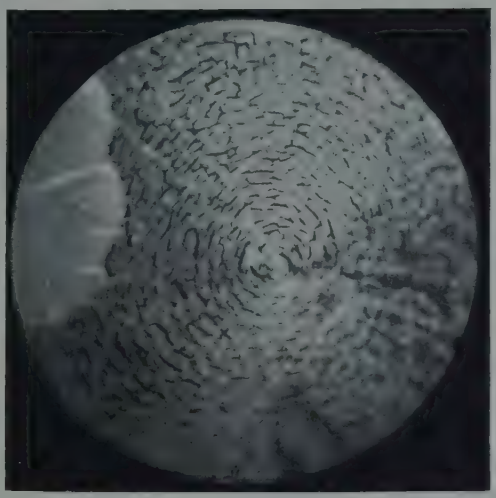


Fig. 5. Zentrum der Umwandlung 2. Art (Aufsicht). Vergr. 170fach.

Bei den nach obigem Verfahren hergestellten Schichten bilden sich plötzlich, meist noch während des Aufdampfens auf der ganzen Schicht lauter kleine Kriställchen. Immer sind Stellen vorhanden, an denen die Umwandlung 1. Art bereits bei kleineren Schichtdicken begonnen hat. Die wachsenden Kreise werden also gewissermaßen durch die plötzliche Kristallisation überrascht.

Diese plötzliche Kristallisation geht von einem Punkt aus und durcheilt in Bruchteilen einer Sekunde die ganze Schicht. Die entstandenen Kriställchen bilden oft einen sehr regelmäßigen Anblick (Fig. 5): Langgestreckte Kriställchen liegen ziemlich genau kreisförmig um den Ausgangspunkt der Kristallisation. Die Wirkungssphäre dieser Zentren erstreckt sich oft über mehrere Zentimeter hin und auf einem Deckgläschen (24 × 32 mm) sind daher meist nur wenige solcher Zentren festzustellen. Bemerkenswert ist, daß diese Art der Kristallisation niemals ihren Ausgang von einem der schon vorgebildeten, durch Umwandlung 1. Art entstandenen Kreise nimmt.

2. Erklärung für die Umwandlung 2. Art.

Die Erklärung dieser Vorgänge basiert darauf, daß es sich um die Umwandlung (Kristallisation) von explosiblem Antimon handelt:

Durch die Schicht bewegt sich eine Explosionswelle. Hiermit kommt man zu folgender Erklärung:

Für den Unterschied der Kristallisation bei dünnen und dicken Schichten spielt die Wärmeleitung eine wesentliche Rolle. Bei der dünnen Schicht ist einerseits die entstehende Umwandlungswärme so gering, andererseits erfolgt die Wärmeableitung so rasch, daß die Kristallisation praktisch isotherm bei der Temperatur der Unterlage vor sich geht.

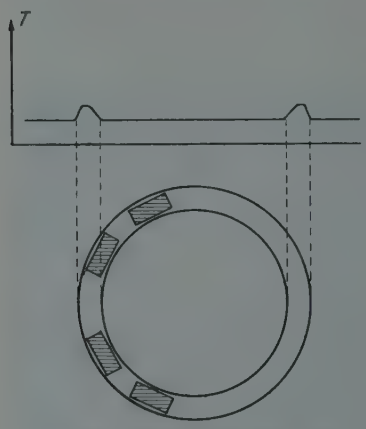


Fig. 6. Momentbild der Explosionswelle.

Mit wachsender Schichtdicke ändern sich jedoch beide Bedingungen: Die abgegebene Umwandlungswärme wird größer und ihre Abgabe an die Unterlage erfolgt infolge der Dicke der Schicht und der schlechten Wärmeleitung des amorphen Sb langsamer. Wenn daher an irgendeinem Punkt die Umwandlung in Gang kommt, dann wird die freiwerdende Wärme an die Umgebung abgegeben, diese kristallisiert auch, gibt die Wärme wieder weiter usw. Daß die entstehenden Kristalle die in Fig. 5 gezeigte Form und Lage haben, kann man sich wie folgt erklären: Die Explosionswelle durchläuft die Schicht als Wärmewelle. Vor und hinter dem augenblicklichen Ort der Umwandlung nimmt die Temperaturerhöhung rasch ab. Fig. 6 zeigt ein Schema einer Momentaufnahme. Innerhalb des Kreisringes ist die Temperatur stark erhöht. In diesem Bereich haben die Atome die Möglichkeit, sich zu Kristallen zusammenzulagern, sie müssen sich daher in ihrer Form dieser ringförmigen Zone anpassen.

Die Tatsache, daß die Explosionswelle nie von einem der vorgebildeten kreisförmigen Keime ausgeht, wird ebenfalls verständlich, wenn man bedenkt, daß das metallische Antimon die Wärme verhältnismäßig gut leitet. Die am Rande eines Kreises freiwerdende Wärme wird gleichmäßig auf die ganze Kreisfläche verteilt. Wenn dagegen im Gebiet des amorphen Antimon eine größere Wärmemenge durch einen plötzlich entstehenden Kristallkeim frei wird, ist die Entstehung einer Explosionswelle viel leichter. Bei sehr dicken, durch hohe Verdampfungsgeschwindigkeit erhaltenen Schichten ist die Spur der Explosionswelle nicht mehr zu sehen: man erhält eine unregelmäßige Lagerung kleiner Kriställchen. Man darf also die Aufdampfgeschwindigkeit weder zu groß, noch zu klein machen, wenn man deutliche Explosionswellen erhalten will.

3. *Bildmaterial.*

Die Fig. 7 bis 9 zeigen weitere Beispiele für die Explosionswelle. In Fig. 10 liegt ein Zentrum sehr nahe an einem durch Umwandlung

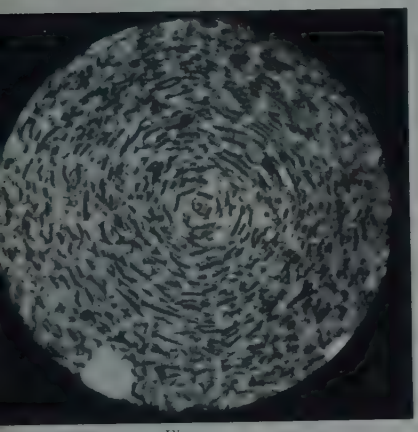


Fig. 7.

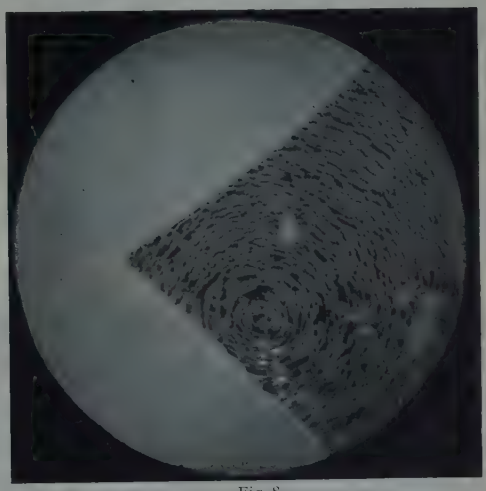


Fig. 8.

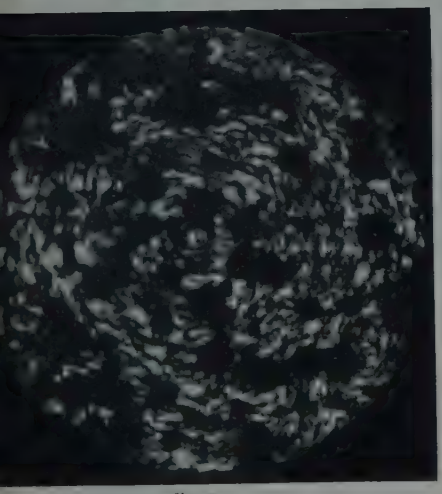


Fig. 9.

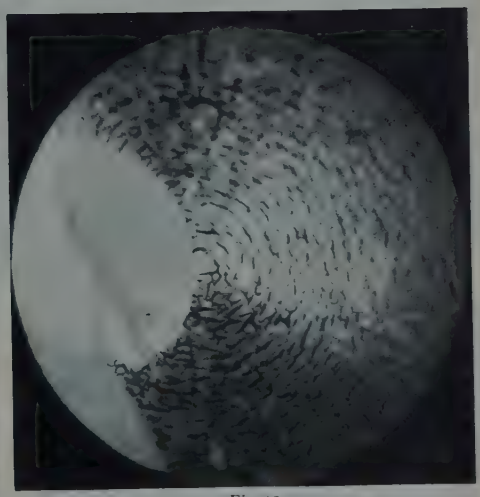


Fig. 10.

Fig. 7. Zentrum in Aufsicht. Vergr. 110fach.

Fig. 8. Zentrum begrenzt von zwei vorher entstandenen Kreisen 1. Art (Aufsicht). Vergr. 60fach.

Fig. 9. Zentrum mit zahlreichen beginnenden Kristallisationen 1. Art (Durchsicht). Vergr. 80fach.

Fig. 10. Zentrum am Rande eines durch Umwandlung 1. Art entstandenen Kreises (Aufsicht). Vergr. 170fach.

1. Art entstandenen Kreis, der einzige bisher beobachtete Fall. Fig. 11 und 12 zeigt eine Beugung an schon vorher kristallisierten Kreisen. Diese können keine Umwandlungsenergie mehr abgeben und wirken daher

Fig. 11.

Fig. 12.

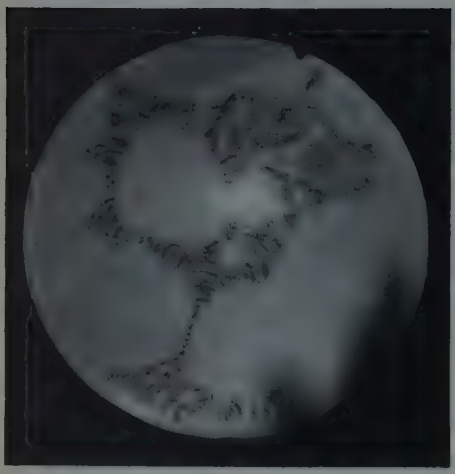


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 11. Beugung an einem durch Umwandlung 1. Art entstandenen Kreis (Aufsicht). Vergr. 85fach.

Fig. 12. Beugung an Kreisen 1. Art (Aufsicht). Vergr. 110 fach.

Fig. 13. „Huygenssches Prinzip" (Aufsicht). Vergr. 110fach.

Fig. 14. Ausbildung von Explosionswellen in verschieden dicken Teilen der Schicht. Vergr. 16fach.

Fig. 15. Übergang zur Kristallisation 1. Art. Vergr. 85fach.

wie ein Hindernis auf dem Weg der Welle. Fig. 13 zeigt das „HUYGENSsche Prinzip". Wenn die Welle durch einen Engpaß zwischen Kreisen 1. Art muß, wirkt dieser wie ein neues Wellenzentrum. Fig. 14 läßt erkennen, wie verschieden dicke Teile der Schicht nacheinander kristallisieren (links dicker, rechts dünner). Man sieht, wie sich in jedem Abschnitt nach Erreichen der notwendigen Schichtdicke eine eigene Explosionswelle ausbildete, welche weder in die schon auskristallisierte, noch in die noch zu dünne Schicht weiterläuft. Fig. 15 zeigt eine Explosionswelle in einer etwas dünneren Schicht. Hier ist schon ein Übergang zur Umwandlung 1. Art zu bemerken.

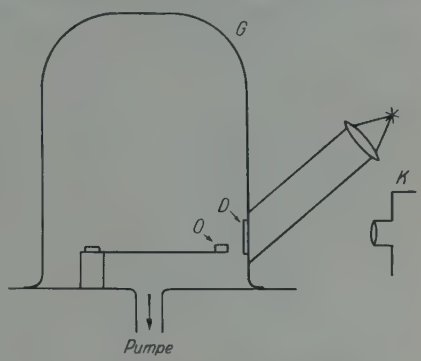


Fig. 16. Anordnung bei der Filmaufnahme einer Explosionswelle.

4. *Quantitatives.*

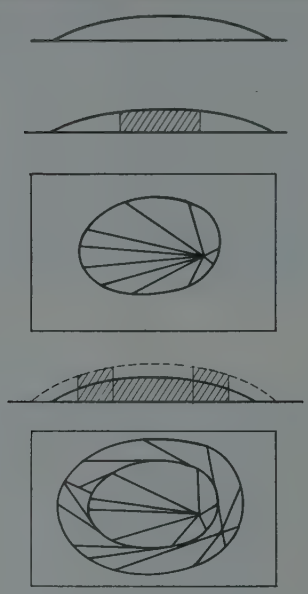
Der Ausdruck „Explosionswelle" ist bisher nur bei Gasen benützt worden. Er läßt sich aber in allen Einzelheiten auf dünne Antimonschichten übertragen: Ein unter Wärmeabgabe verlaufender Vorgang, dessen Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt, pflanzt sich mittels Wärmeleitung durch ein Medium fort. Unter dieser Definition der Explosionswelle ist allerdings keine Welle im üblichen Sinne eines periodisch verlaufenden Vorgangs zu verstehen. Es gilt aber auch bei Explosionswellen das HUYGENSsche Prinzip („Beugung" vgl. Fig. 13).

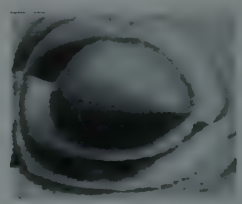
Die Energie dieser Welle wird von der Explosion des Antimons geliefert. Die dabei freiwerdende Energie ist nach Messungen verschiedener Beobachter ungefähr 20 cal/g. Mit der spezifischen Wärme des Antimons von 0,5 cal/g erhält man eine maximale Temperaturerhöhung von 400°. Diese Temperatur wird wohl nicht ganz erreicht werden.

Es wurde versucht, die Geschwindigkeit der Explosionswelle durch Filmaufnahmen zu bestimmen (Fig. 16). Als Schichtträger diente ein Deckgläschen D in 3,5 cm Abstand vom Ofen O, das an der Innenseite der Glasglocke G der Aufdampfapparatur angebracht war. Die Entfernung zwischen Kamera K und Deckgläschen betrug 10 cm, so daß das Gesichtsfeld etwa 32 × 24 mm war. Zur Beleuchtung diente paralleles Licht, das seitlich eingestrahlt wurde.

Die normale Zeitlupe mit 64 Bildern/sec genügte nicht, die Bewegung aufzulösen. Es kann nur eine untere Grenze für die Explosionsgeschwindigkeit von 250 cm/sec angegeben werden. Der beobachtbare

Verlauf der Explosion ist dabei folgender: Wegen der großen Nähe des Ofens nimmt die Schichtdicke rasch nach außen ab (Profil s. Fig. 17). Da für die Möglichkeit der Bildung einer Explosionswelle eine sehr scharfe untere Grenzdicke zu bestehen scheint (so wie eine untere Grenzdicke für die Umwandlung 1. Art), kann zunächst nur die innere Zone kristallisieren. Durch weiteres Aufdampfen erreichen auch die Randzonen die nötige Schichtdicke und kristallisieren nach und nach auch. Jede der einzelnen Randzonen hat dabei ihr eigenes





a b

Fig. 17 a u. b. a Ausbildung der Explosionswelle bei großer Ofennähe. b Endzustand von a (Aufsicht).

Explosionszentrum, von dem aus die Umwandlung um die innere Zone herumläuft. Man erkennt dabei deutlich gegenüber dem Zentrum eine Gerade, an der die von beiden Seiten kommenden Explosionswellen zusammentrafen. Den Endzustand zeigt Fig. 17b.

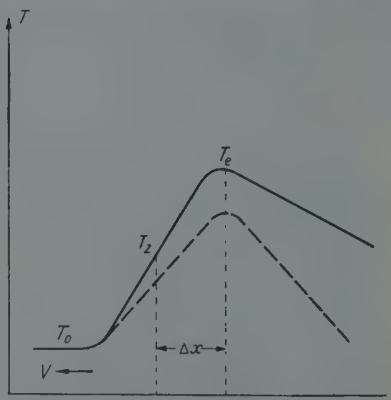


Fig. 18. Temperaturverteilung in der Explosionszone (schematisch).

Da die Umwandlung 2. Art zu dem gleichen Kristallgitter wie die 1. Art führt, erscheint es berechtigt, die für die Umwandlung 1. Art bestimmte mittlere Aktivierungswärme von 2×10^4 cal/Mol auch für die Explosionswelle anzusetzen. Man erhält dann für die Temperatur bei der oben bestimmten Mindestgeschwindigkeit etwa 150° C. Das ermöglicht es, die für Gase ausgearbeitete Explosionstheorie[13] anzuwenden. In Fig. 18 ist die Temperaturverteilung in der Explosionszone schematisch dargestellt. T_0 bedeutet

[13] JOST, W.: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Springer 1939.

die Anfangstemperatur, T_e die Endtemperatur und T_z die sog. Zündtemperatur, d. h. die niedrigste Temperatur, bei der die Explosion stattfinden kann. Diese Temperatur T_z bestimmt also die Geschwindigkeit v der Explosion.

In der Zeit dt wird das Volumen $Fvdt$ von der Temperatur T_0 auf T_z erwärmt (F = Querschnittsfläche). Die dazu nötige Wärmemenge ist

$$dQ = c\varrho F(T_z - T_0)\,v\,dt$$

(c = spezifische Wärme, ϱ = Dichte.)

Diese Wärmemenge muß andererseits durch Wärmeleitung geliefert werden:

$$dQ = \lambda F \frac{\partial T}{\partial x}\,dt$$

(λ = Wärmeleitfähigkeit).

Für den Temperaturgradienten kann man näherungsweise setzen:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_e - T_z}{\Delta x}.$$

Gleichsetzen der beiden Wärmemengen ergibt:

$$\varrho c v(T_z - T_0) = \lambda \frac{T_e - T_z}{\Delta x}$$

oder

$$\Delta x = \frac{\lambda}{c\varrho v}\,\frac{T_e - T_z}{T_z - T_0}.$$

Setzt man für eine Überschlagsrechnung:

$$\lambda = 0{,}042 \text{ cal/Grad} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec},\ c = 0{,}05 \text{ cal/Grad} \cdot \text{g},\ v = 250 \text{ cm/sec},$$

$$T_e = 400^\circ \text{ C},\ T_z = 150^\circ \text{ C},\ T_0 = 20^\circ \text{ C},\ \varrho = 5{,}78 \text{ g/cm},$$

dann erhält man: $\Delta x = 11\ \mu$.

Die Größe Δx stellt annähernd die halbe Breite des Anstiegs der Wärmewelle dar. Soll die in Abschnitt C 2 gegebene Erklärung für das Entstehen der Einzelkristalle richtig sein, dann muß Δx von derselben Größenordnung sein wie die Breite der Kristalle. Diese liegt nach einer größeren Zahl von Messungen zwischen $24\,\mu$ und $4\,\mu$, Mittelwert $13{,}3\,\mu$, in guter Übereinstimmung mit den berechneten $11\,\mu$, welches der maximale Wert von Δx ist. In der obigen Gleichung für Δx ist T_e wahrscheinlich kleiner als 400°, während v größer als 250 cm/sec sein dürfte. Man kann kaum eine streng lineare Beziehung zwischen Δx und der Breite der Kristalle annehmen, denn diese hängt von der Form der Wärmewelle ab, von der Δx nur einen Teilbereich darstellt.

Die Breite der Einzelkristalle muß wesentlich von der Schichtdicke abhängen. Wird diese geringer, dann ist die entstandene Wärmemenge geringer und die Wärmeableitung an die Unterlage besser. Es wird 1. die maximale Temperatur tiefer liegen, 2. der Abfall der Temperatur schneller vor sich gehen. Es ergibt sich in Fig. 18 die gestrichelte Kurve: die Folge ist eine geringere Breite der Kristalle. Ein Beispiel dafür gibt Fig. 19, die Kristalle liegen nach einer Seite vom Zentrum breiter, nach der anderen enger. Das Profil der Schicht ist darunter angegeben.

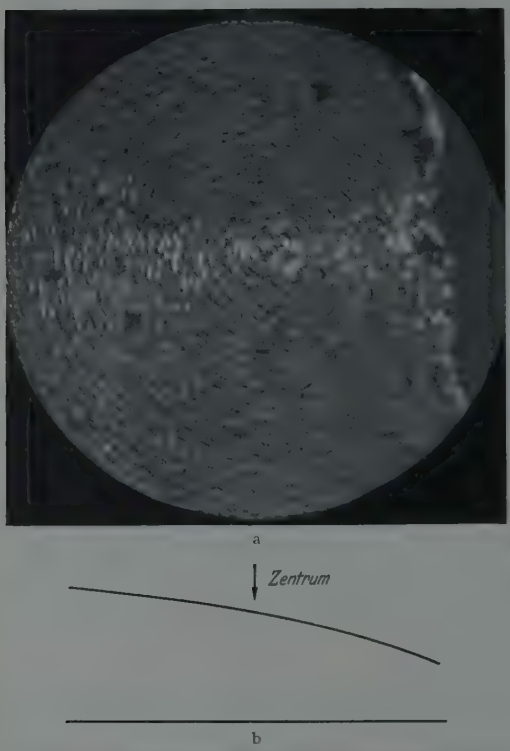


Fig. 19 a u. b. Explosionswelle in einer Schicht abnehmender Dicke. Vergr. 16fach.

D. Aufdampfen auf in Umwandlung 1. Art befindliche Schichten.

1. Beschreibung der Erscheinungen.

Es wird zunächst eine Schicht aufgedampft, die im Dickenbereich der Umwandlung 1. Art liegt, nach Unterbrechung läßt man die Umwandlung fortschreiten, bis die Kreise eine beliebig wählbare Größe erreicht haben, und dampft sodann ein zweites Mal auf. Die Schicht bleibt währenddessen immer in der evakuierten Apparatur, so daß sich keine störenden Oberflächenschichten bilden können.

Dabei ereignet sich folgendes: Beim zweiten Aufdampfen nimmt die Schichtdicke des noch amorphen Antimons viel stärker zu, als die des schon kristallisierten. Das Fortwachsen der primär schon vorhandenen Kreise geht aber ungehindert weiter. In Fig. 20 (Durchsicht) sind diese heller als die während und nach dem zweiten Aufdampfen auskristallisierte übrige Schicht[14,15]. Fig. 21 zeigt die photometrische Messung des

[14] BOWLING-BARNES u. M. CZERNY: Phys. Rev. **38**, 338 (1931).
[15] LOTMAR, W.: Helv. phys. Acta **18**, 369 (1945).

schnellen Dickenübergangs an der Grenze der primären Kreise bei drei Versuchen (1: zweites Aufdampfen sehr schnell, 2 u. 3: langsamer). Daß es sich wirklich um Dickenunterschiede handelt, wurde mit der TOLANSKI-Methode nachgeprüft; sie ergab gleiche Werte für die Dickenstufen.

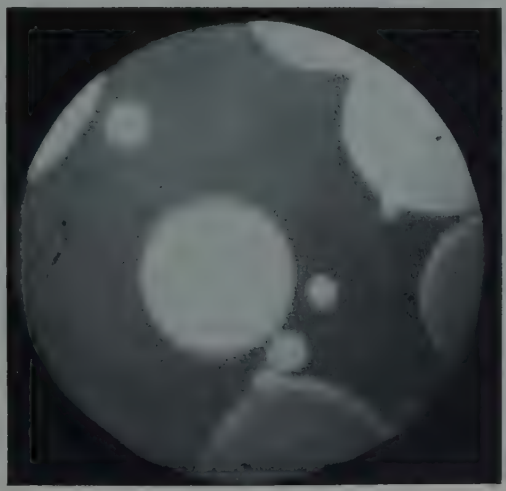


Fig. 20. Durchscheinende Kreise bei zweimaligem Aufdampfen (Durchsicht). Vergr. 16fach.

Einzelheiten dieser Erscheinung hängen von der Geschwindigkeit des zweiten Aufdampfens ab. Bei langsamem Aufdampfen bilden sich während des Aufdampfens am Rande der primären Kreise dendritische Kriställchen, die genau die Zone einnehmen, in der die Dicke variiert. Bei Fig. 22 (Auflichtphotographie) war die Umwandlung 1. Art fast abgeschlossen, als weiter aufgedampft wurde. Man erkennt die Dendriten an den Grenzlinien, an denen sich vier wachsende Kreise trafen, und in der Mitte die vor dem zweiten Aufdampfen noch nicht kristallisierte Zone. Erfolgt das zweite Aufdampfen sehr schnell, so entsteht nur eine ganz schmale Zone dendritischer Kristallbildung an den Rändern der primären Kreise. Bei Fig. 23 wurde das Aufdampfen nicht unterbrochen, sondern dauernd während der primären Kristallisation weiter aufgedampft. Die Dendriten reichen fast bis an die Mittelpunkte der drei zusammengewachsenen Kreise.

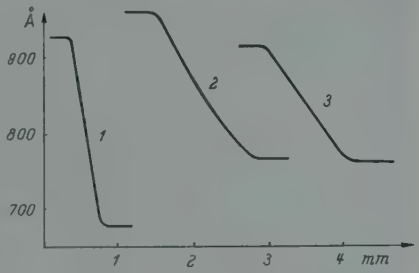


Fig. 21. Photometrische Dickenkurven.

Fig. 24 und 25 stellen beide dieselbe Stelle einer durch zweimaliges Aufdampfen zustande gekommenen, voll auskristallisierten Schicht dar (Reflexionsaufnahme), nur ist Fig. 24 von der Oberseite der Schicht und Fig. 25 von der Unterseite durch das tragende Deckglas hindurch aufgenommen worden. Die dunklen Ringe um die primären Kreise entstehen durch die Dendritenausbildung an ihrer Grenze, sie sitzen *auf* der Oberfläche auf. Die an der Schicht-Glasseite sichtbare Größe

der Kreise entspricht dem zu Beginn des zweiten Aufdampfens erreichten Kristallisationszustand, während an der Schicht-Luftgrenze der bei Beendigung des Aufdampfens bestehende Zustand sichtbar ist (Zeitdifferenz etwa 20 sec). Dem entspricht die Tatsache, daß in Fig. 24 (Oberseite) die Kreise größer sind als in Fig. 25 (Unterseite). Auf Fig. 24 sieht man noch eine Reihe kleiner Keime, von denen man auf Fig. 25 noch nichts bemerkt. Fast alle diese kleinen Keime haben gleichen Durchmesser, d.h. sie sind zur gleichen Zeit entstanden, wobei der Durchmesser der kleinen Kreise der Differenz der Durchmesser der großen Kreise vor und nach dem zweiten Aufdampfen entspricht.

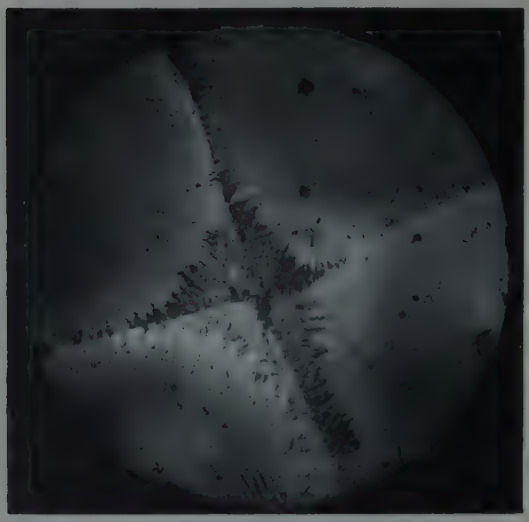


Fig. 22. Bildung von dendritischen Kriställchen am Rande der primären Kreise (Aufsicht). Vergr. 85fach.

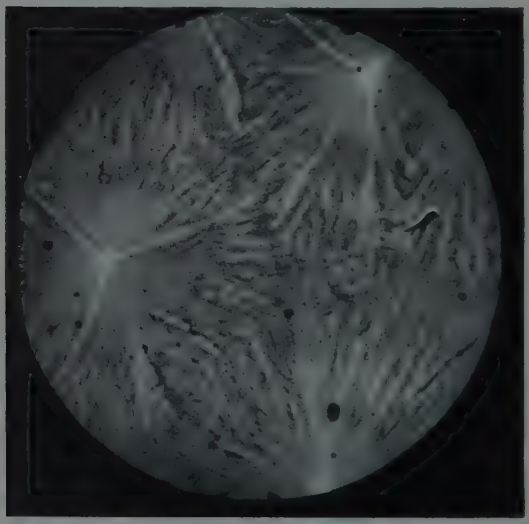


Fig. 23. Dendritenbildung bei Aufdampfen während der Keimbildung (Aufsicht). Vergr. 250fach.

Daraus kann man folgende Schlußfolgerung ziehen: Die kleinen Keime entstehen an der Oberfläche der Schicht, und zwar zu Beginn des zweiten Aufdampfens. Die Keimbildung muß bereits erfolgt sein, als die ersten Atome auftrafen. Erst später, als der Atomstrahl größere Intensität erreicht hatte, entstanden die Dendriten an der Oberfläche, die als dunkle Ringe sichtbar sind.

Fig. 26 zeigt die Photometrierung der Dickenunterschiede einer durchkristallisierten Schicht bei geänderter Aufdampfungsart. Schon *während* des ersten Aufdampfens erfolgte die Keimbildung; solange

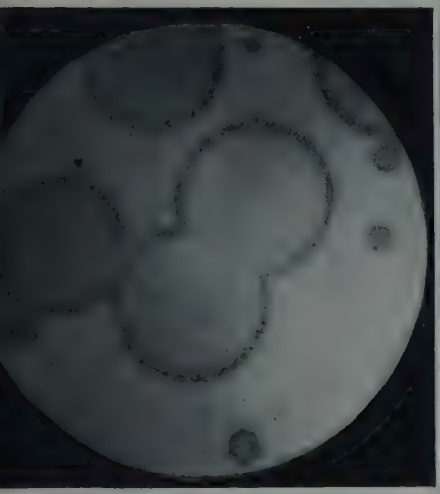


Fig. 24. Schicht-Luftseite (Aufsicht). Vergr. 16fach.

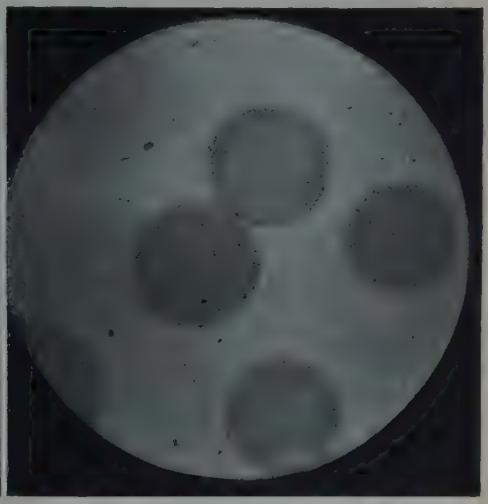


Fig. 25. Schicht-Glasseite (Aufsicht). Vergr. 16fach.

der Keim von *a* bis *b* wuchs, wurde weiter aufgedampft; dann wurde unterbrochen und das Wachstum ging bei gleichbleibender Schichtdicke bis zur Stelle *c* vor sich. Jetzt wurde wieder aufgedampft, wodurch der weitere Anstieg entstand.

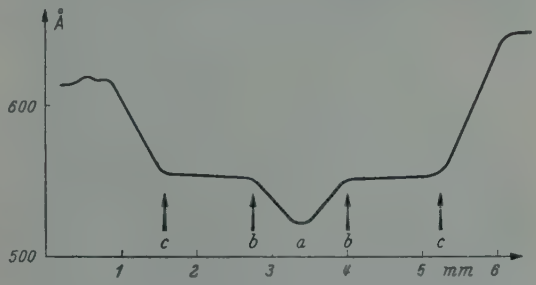


Fig. 26. Photometrierung einer Keimstelle.

2. Diskussion der Entstehung der Dickenunterschiede.

Die Dickendifferenzen bei wiederholtem Aufdampfen kann man sich auf zwei Weisen entstanden denken:

a) Durch Oberflächenwanderung der Atome.

b) Durch unterschiedliche Kondensation auf der amorphen und kristallinen Oberfläche.

Für die Oberflächenwanderung ist zunächst eine leichte Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche vorauszusetzen. Diese ist zweifelsohne gegeben, da bei der Kristallisation eine lückenlose Spiegeloberfläche entsteht. (Ein Beweis für die leichte Beweglichkeit findet sich

in Abschnitt E.) Sehr stark für die Annahme einer Oberflächenwanderung spricht auch die Bildung der *Oberflächen*kristalle (Dendrite) am Rande der Kreise. Man kann sich vorstellen, daß die umherwandernden Atome sich bevorzugt an Stellen ankristallisieren, an denen durch den Anstieg der Dicke eine Möglichkeit der Einlagerung besteht.

Unterschiedliche Kondensation dagegen bedeutet, daß wohl überall gleich viel Atome auftreffen, daß aber an den kristallisierten Stellen mehr wieder verdampfen als an den amorphen. Das erste Argument für die Oberflächenwanderung, nämlich die Glätte der Oberfläche, spricht ebenso auch für eine erschwerte Kondensation, denn wenn ein Atom auf einer Oberfläche leicht beweglich ist, kann es auch leicht von ihr verdampfen. Außerdem ist es sehr wahrscheinlich, daß zwei verschiedene Modifikationen, wie sie hier vorliegen, auch verschiedene Kondensationskoeffizienten haben. Für die Erklärung durch Oberflächenwanderung muß man auch ein verstärktes Festhalten der Atome auf dem amorphen Antimon annehmen, denn sonst würden durch Wanderung keine Dickenunterschiede entstehen.

Die beiden Fälle Oberflächenwanderung und unterschiedliche Kondensation sind also kaum voneinander zu trennen. Die Hauptursache für die Entstehung der Dickenunterschiede dürfte wohl unterschiedliche Kondensation sein, während Oberflächenwanderung für die am Rande der Kreise auftretenden Dendriten verantwortlich zu machen sein dürfte.

Hieraus ergibt sich die Folgerung, daß man kristallisierte Antimonschichten von einheitlicher Dicke nur dann erhält, wenn der Aufdampfvorgang schon zu Beginn der Keimbildung beendet ist.

E. Aufdampfen auf vollständig umgewandelte Schichten.

1. Vorgänge bei senkrechtem Aufdampfen.

Die im vorhergehenden Abschnitt gemachte Bemerkung über die große Beweglichkeit der Atome auf der nach 1. Art kristallisierten Oberfläche trifft insbesondere für den Fall des Aufdampfens auf vollständig kristallisierte Flächen zu.

Wenn die Atome beim zweiten Aufdampfen auf die glatte, kristalline Oberfläche auftreffen, dann werden sie so lange auf dieser umherwandern, bis sie sich entweder an einer energetisch ausgezeichneten Stelle der Oberfläche anlagern oder bis sie mit anderen umherwandernden Atomen zusammentreffen, mit denen sie einen Kristallkeim bilden.

Als ausgezeichnete Stellen ergeben sich vor allem die Keimstellen für die Umwandlung 1. Art in den Mittelpunkten der Kreise. Fig. 27

zeigt eine typische Erscheinungsform. Man erkennt hier einen durch Umwandlung 1. Art entstandenen Kreis (vgl. Fig. 4) inmitten einer Explosionszone. Beim zweiten Aufdampfen wuchsen haarförmige Kristallgebilde aus dem Mittelpunkt des Kreises heraus, nahezu in einem Winkel von 120°. Offenbar folgen sie den Wachstumslinien (LOTMAR[16], vgl. Fig. 4). Eine andere Art von Kristallisation an der Oberfläche zeigt Fig. 28. Hier ist eine Häufung von Kriställchen an den Kreiskeimen zu beobachten. Die Kreise, von denen die Keime umgeben sind, stammen daher, daß hier eine durch zweimaliges Aufdampfen hergestellte Schicht (s. Abschnitt D) zur Grundlage genommen wurde. Es wurde also im ganzen dreimal aufgedampft.

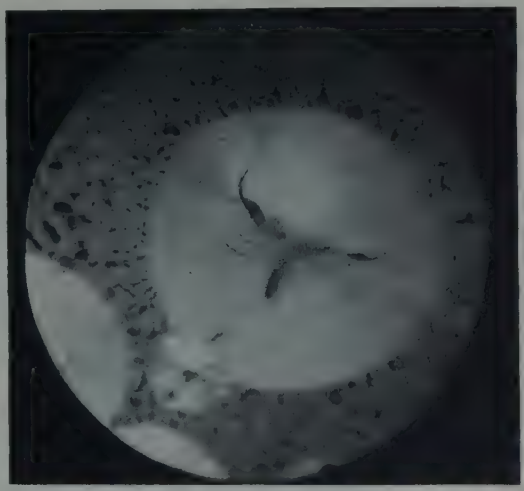


Fig. 27. Erscheinung beim Aufdampfen auf auskristallisierten Kreis. Vergr. 125fach.

Fig. 28. Bildung von Mikrokristallen auf der Oberfläche. Vergr. 50fach.

An nicht ausgezeichneten Stellen bilden sich eine große Zahl kleinster Kriställchen, die erst beim Aufdampfen größerer Substanzmengen durch eine Körnung der Oberfläche im Mikroskop sichtbar werden und sich durch eine verstärkte Streuung blauen Lichtes zu erkennen gaben. Die Wirkung der Keimstellen ist nicht in allen Fällen die gleiche.

[16] LOTMAR, W.: Helv. phys. Acta **18**, 369 (1945).

2. Vorgänge bei schrägem Aufdampfen.

Eine Bestätigung der großen Beweglichkeit der Atome auf der kristallisierten Oberfläche erhält man, wenn man auf eine solche schräg

Fig. 29. Oberflächenwanderung bei schrägem Aufdampfen. Vergr. 35fach.

Fig. 30. Kristallisationsfiguren bei schrägem Aufdampfen. Vergr. 50fach.

aufdampft. Dann bringen die Atome eine Bewegungskomponente in Richtung der Oberfläche mit und bewegen sich daher bevorzugt in dieser Richtung. Das Ergebnis zeigt Fig. 29. Hier wurde von rechts

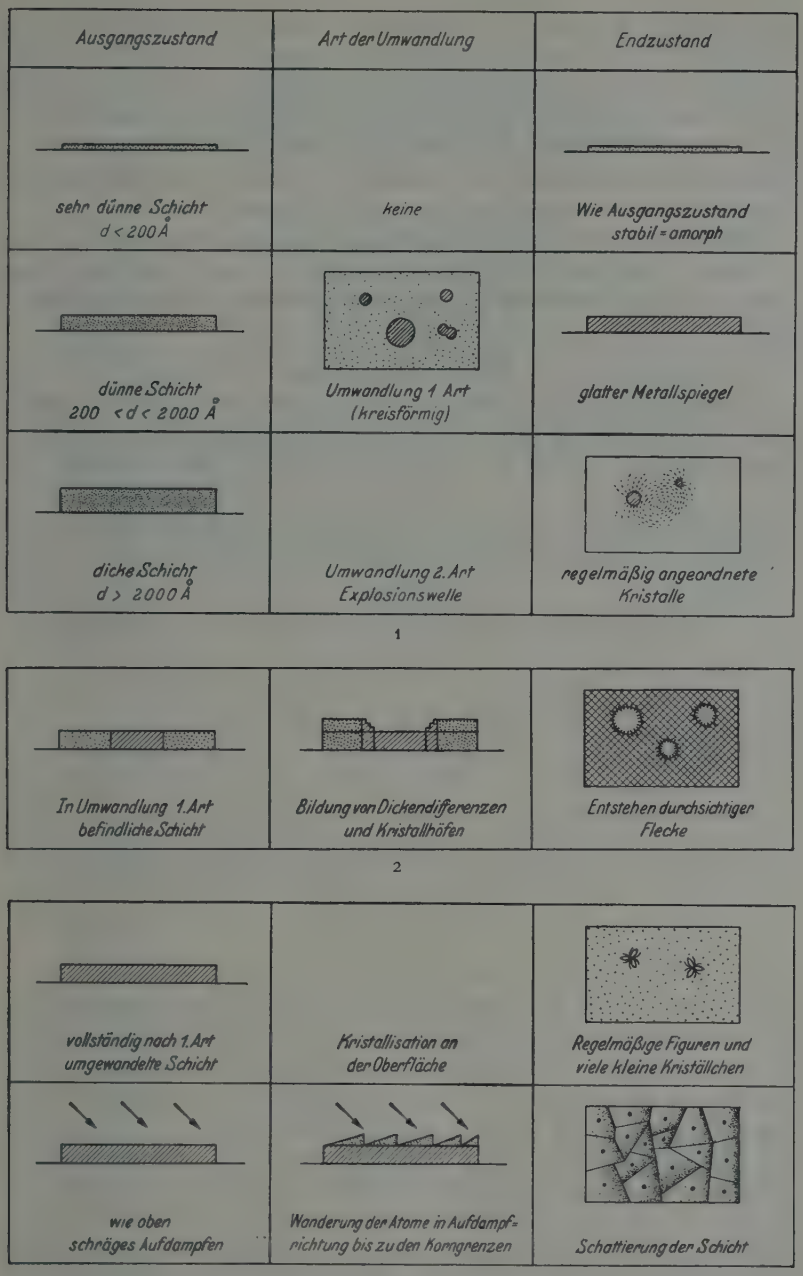


Fig. 31. 1. Aufdampfen auf beliebiger Unterlage; 2. Aufdampfen auf in Umwandlung 1. Art befindliche Schichten; 3. Aufdampfen auf vollständig umgewandelte Schichten.

aufgedampft. Man erkennt deutlich eine Schattierung der Oberfläche. Die kleinen Kristallite häufen sich in Richtung des Aufdampfens, wobei die Linien, an denen sich die einzelnen Wachstumskreise trafen (nach den Gesetzen der Geometrie sind das Geraden), scharfe Grenzen bilden. Das heißt, daß die auf der Oberfläche beweglichen Atome nicht die Korngrenzen überschreiten. Bemerkenswert sind die Ausläufer an den Keimen, die Teile einer Figur wie in Fig. 27 sind.

Durch schräges Aufdampfen können manchmal Figuren von eigentümlichem Aussehen entstehen, wie in Fig. 30, wo die von den Keimstellen ausgehenden Strahlen in Aufdampfrichtung konkav gekrümmt sind.

Zusammenfassung.

Durch Aufdampfversuche wurde der Kristallisationsmechanismus dünner Antimonschichten verschiedener Herstellungsart aufgeklärt. Die Ergebnisse sind in Fig. 31 in übersichtlicher Form zusammengefaßt.

Herrn Professor Dr. Walther Gerlach bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und fördernde Aussprachen zu großem Dank verpflichtet. Danken möchte ich auch Herrn Dr. Ernst Hofmeister besonders für seine Hilfe bei den Filmaufnahmen.

Dr. A. Götzberger, I. Physikalisches Institut der Universität München.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 201—218 (1955).

Statistische Dynamik mehrfach periodischer Systeme.

Von

M. Born und D. J. Hooton.

(Eingegangen am 14. Juli 1955).

Die klassische Mechanik wird gewöhnlich als Vorbild einer deterministischen Theorie angesehen: die Bewegungsgleichungen bestimmen die Koordinaten q und die Impulse p zu irgendeiner Zeit, wenn ihre Werte in einem Anfangsmoment gegeben sind. Es wird hier betont, daß das eine unrealistische Annahme ist, denn kleine Ungenauigkeiten Δq, Δp sind unvermeidlich; ein Punkt im mathematischen Kontinuum hat keine physikalische Bedeutung. Die Unsicherheiten können ohne Verletzung der deterministischen Gleichungen berücksichtigt werden durch Einführung einer Wahrscheinlichkeitsdichte P im Phasenraum q, p. Die Funktion $P(q, p)$ genügt der partiellen Differentialgleichung, die den Liouvilleschen Satz ausdrückt. Man kann dann zeigen, daß eine Anfangsunsicherheit sich so im Phasenraum ausbreitet, daß am Ende alle Zustände des Systems, die mit den Anfangswerten der Bewegungskonstanten im Einklang sind, gleich wahrscheinlich sind. Das gilt geradeso wie für viele Freiheitsgrade auch für einen einzigen und ist nicht eine Folge unserer Unkenntnis, die von der großen Teilchenzahl herrührt. Der wesentliche Unterschied zwischen klassischer und Quantenmechanik besteht nicht in der Notwendigkeit einer statistischen Deutung, sondern in einem weiteren Schritt, nämlich der Einführung von Wahrscheinlichkeitsamplituden, deren Quadrate die Wahrscheinlichkeitsdichte bestimmen. Daraus folgt die Einschränkung der anfänglichen Ungenauigkeiten, wie sie durch die Ungenauigkeitsrelationen ausgedrückt werden, und die Erscheinung der Interferenz von Wahrscheinlichkeiten. Dies macht eine Revision des Begriffs der physikalischen Realität notwendig. Es ist bemerkenswert, daß das Produkt der Ungenauigkeiten eines Paares geeignet gewählter Variabeln in der klassischen Mechanik konstant ist, während natürlich der Wert des Produktes keine universelle Konstante ist wie in der Quantenmechanik.

1. Einführung.

Die klassische Mechanik wird im allgemeinen als das Modell einer deterministischen Theorie betrachtet: sind $q_1, q_2, \ldots, q_n$ die Orts- und $p_1, p_2, \ldots, p_n$ die Impulskoordinaten eines Systems, so können die Werte dieser Variablen zu einer gegebenen Zeit t aus den gegebenen Anfangswerten zu einer Zeit t_0 durch Integration der Bewegungsgleichungen bestimmt werden. Es ist jedoch darauf hingewiesen worden[1], daß diese Feststellung keine eigentliche physikalische Bedeutung hat. Sie nimmt nämlich an, daß die Werte q_r, p_r zur Zeit t_0 mit absoluter Genauigkeit angegeben und so für die Zeit t tatsächlich berechnet werden können,

[1] Born, M.: Phys. Bl. **11**, 49, 314 (1955). Siehe auch Verhandlungen der Dänischen Akademie (erscheint in Kürze). — Laue, M. v.: Phys. Bl. **11**, 269 (1955).

wie groß $t-t_0$ auch sein mag. Einfache Beispiele zeigen aber, daß es bei Zulassung auch nur der kleinsten Fehler in den Anfangswerten von q_r und p_r eine kritische Zeit t_c gibt, nach der keine vollständige Voraussage über die Konfiguration des Systems mehr möglich ist. Die Annahme, daß jede physikalische Größe einen absolut genauen Wert hat, gegeben durch eine reelle Zahl, ist eine aus mathematischen Gründen nützliche Fiktion, aber sie hat keine physikalische Bedeutung. Sie sollte deshalb aus der Theorie ausgeschlossen werden, ebenso wie in der Relativitätstheorie die Konzeption der absoluten Gleichzeitigkeit zweier Ereignisse an verschiedenen Orten aufgegeben worden ist oder in der Quantenmechanik die nichtbeobachtbaren Bahnen, Frequenzen usw. der Elektronen im Atom.

Es wird deshalb vorgeschlagen, die Mechanik in solcher Weise neu zu formulieren, daß die unvermeidliche Ungenauigkeit der Messung und ihre Konsequenzen in Rechnung gezogen werden. Das kann geschehen, indem man die Bewegung nicht mit Hilfe von Bahnen beschreibt, sondern durch Wahrscheinlichkeiten im Phasenraum.

Um das System zur Zeit t im Raumelement $dp_1 dp_2, \ldots, dp_n dq_1, \ldots, dq_n$ zu finden, muß man eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_n, t)$$

einführen. Die einzige Bedingung (von der Normierung abgesehen), der die Funktion zu genügen hat, ist, daß P entlang einer Bahn konstant sein muß (solange das System ungestört ist), und das kann man mit Hilfe der Liouvilleschen Differentialgleichung ausdrücken (s. § 2).

Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluß einer anfänglichen Ungenauigkeit der Orts- und Impulskoordinaten auf das weitere Verhalten des Systems zu untersuchen. Für ein beliebiges mechanisches System, mit Ausnahme des harmonischen Oszillators, wird gezeigt, daß nach einem genügend langen Zeitraum keine vollständige Voraussage über das System mehr gemacht werden kann. Wenn das System mehrfach periodisch ist, kann man es mit Hilfe von Wirkungs- und Winkelvariablen beschreiben, wie sie von Bohr in der quasi-klassischen Quantentheorie benutzt wurden. Diese Variablen erlauben die Beschreibung einer Ausbreitung der anfänglichen Unschärfe im Phasenraum. Die Wirkungsvariablen (hier α genannt) bleiben im Laufe der Zeit konstant, die konjugierte Variablen (φ) sind lineare Funktionen der Zeit. Wir wollen annehmen, daß für jeder dieser Variablen α, φ die Anfangsverteilung eine Gauss-Funktion ist. Obwohl die α konstant bleiben, ist ihre Verteilung zur Zeit t von der der φ nicht unabhängig; bei gegebenen φ bekommt man mit immer größerer Wahrscheinlichkeit die anfänglichen Mittelwerte $\bar{\alpha}$. Die φ-Verteilung für gegebene α dagegen bewegt sich als Ganzes. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte $P(p, q, t)$ bildet

aber offensichtlich die Feinkorndichte der statistischen Mechanik. Für unsere jetzigen Zwecke kommt es jedoch auf eine Grobkorndichte an, die einer physikalischen Messung entspricht. Es genügt schon, über die α zu integrieren, die sich um $\bar{\alpha}$ immer mehr konzentrieren; das entspricht einer Mittelung über unsere Unkenntnis der Konstanten der Bewegung. Die entstehende φ-Verteilung sieht dann ganz anders aus: sie ist nämlich eine fast gleichmäßige Verteilung über alle möglichen φ-Werte, die im p, q-Raum eine völlig gleichförmige Wahrscheinlichkeitsdichte bedeutet.

Um dieses Ergebnis zu erhalten, muß man eine Hauptachsentransformation durchführen, die den GAUSSschen Typus der Verteilung ungeändert läßt. Die Breiten $\tau(t)$, $\sigma(t)$ (mittlere quadratische Abweichungen) für ein konjugiertes Paar der Variablen sind Funktionen der Zeit; eine von ihnen wächst ins Unendliche, aber das Produkt $\tau(t)\,\sigma(t)$ bleibt konstant. Dieser Zug ist dem Unbestimmtheitsgesetz der Quantenmechanik sehr ähnlich mit dem Hauptunterschied, daß dort $\tau\,\sigma$ den festen, universellen Wert $\hbar/2$ hat, während es in der klassischen Mechanik jeden beliebigen Wert annehmen kann. Der Wert Null jedoch würde absolut scharfe Anfangsgenauigkeit bedeuten und ist deshalb eine mathematische Idealisierung ohne physikalische Bedeutung.

2. Die kanonische Lösung.

Wir betrachten jetzt ein System von n Freiheitsgraden mit zeitunabhängiger HAMILTON-Funktion $H(p, q)$. Ein einziger Buchstabe soll durchweg die Gesamtheit der Orts- oder Impulskoordinaten bezeichnen; dieselbe Abkürzung soll auf jeder Größe, die aus n Komponenten besteht, ausgedehnt werden. Ein Differential wie dq soll als Produkt von n Differentialen, $\prod_r dq_r$, verstanden werden. Der eindimensionale Fall folgt sofort daraus, wenn man die Buchstaben als einfache (skalare) Größen liest.

Es ist bekannt[2], daß man zu einer formalen Lösung der mechanischen Bewegungsgleichungen gelangt, sobald man eine vollständige Lösung der HAMILTON-JACOBIschen Differentialgleichung gefunden hat. Ihr entspricht eine kanonische Transformation der Variablen p, q in neue Variable α, φ von der Art, daß $H(p, q)$ in eine Funktion der α allein, etwa $W(\alpha)$, übergeht. Ein System heißt mehrfach periodisch, wenn außerdem alle Orts- und Impulskoordinaten q, p periodische Funktionen der neuen Variablen φ sind. Es ist möglich, die Transformation so zu wählen, daß die q die Grundperiode 1 haben, dann sind die α wesentlich eindeutig bestimmt; φ und α, gewöhnlich mit w, J bezeichnet, werden Winkel- und Wirkungsvariablen genannt. Diese Wahl ist hier gemeint, ohne daß

[2] BORN, M.: Vorlesungen über Atommechanik, Bd. 1. Berlin: Springer 1925.

wir unsere Schreibweise ändern. In den neuen Variablen haben die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen die Lösungen

$$\alpha = \alpha^0, \tag{1}$$

$$\varphi = \nu(\alpha^\circ)\, t + \varphi^0, \tag{2}$$

wobei α^0 und φ^0 Konstanten sind. Die „Frequenzen" $\nu(\alpha)$ sind durch die Gleichungen

$$\nu_r(\alpha) = \frac{\partial W(\alpha)}{\partial \alpha_r} \tag{3}$$

definiert, mit $r = 1, \ldots, n$. Die Koordinaten p, q sind durch die Erzeugende der Transformation als Funktionen der α und φ definiert, so daß die Gln. (1) und (2) eine vollständige Lösung der Bewegungsgleichungen mit $2n$ voneinander unabhängigen Integrationskonstanten darstellen.

Eine Funktion $C(p, q, t)$ wird eine Konstante der Bewegung genannt, wenn sie die Liouvillesche Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} - [H, C] = 0 \tag{4}$$

erfüllt, worin $[H, C]$ die bekannte Poisson-Klammer (der Kommutator der Quantenmechanik) ist. Offensichtlich gibt es nicht mehr als $2n$ solcher unabhängigen Funktionen C im p, q, t-Raum, denn eine Bahn in diesem Raum ist durch diese Zahl von Konstanten vollkommen definiert. In der Tat zeigen die Gln. (1) und (2), daß die $2n$ Funktionen

$$\alpha(p, q), \qquad \varphi(p, q) - \nu(p, q)\, t \tag{5}$$

solch eine Gesamtheit sind; daß sie die Gl. (4) erfüllen, kann man leicht bestätigen. Jede andere Konstante $C(p, q, t)$ muß sich deshalb als Funktion der elementaren Konstanten (5) ausdrücken lassen, jede zeitunabhängige Konstante als eine Funktion der $\alpha(p, q)$ allein. Die Energie $W(\alpha)$ und andere Erhaltungsgrößen (Impuls, Drehimpuls), die für verschiedene Systeme existieren können, sind Konstanten der letzteren Art. Diese Invarianten haben die spezielle Eigenschaft, daß sie für irgendein System glatte Funktionen von p und q bilden; bei mehrfach periodischen Systemen gilt das für alle $\alpha(p, q)$. Wenn man eine kanonische Transformation $p, q \to \alpha, \varphi$ einführt, ist es im allgemeinen möglich, die Energie selbst als eine der $\alpha(p, q)$ zu wählen; im mehrfach periodischen Fall ist das aber unverträglich mit der oben gegebenen Definition der Wirkungs- und Winkelvariablen, so daß $W(\alpha)$ als eine Funktion sämtlicher α angesehen werden kann*.

* Die Frage, ob die vorliegende Arbeit für nicht mehrfachperiodische Systeme erweitert werden kann, bleibt hier offen. Zumindest muß man berücksichtigen, daß dann die α, φ noch ziemlich willkürlich sind, und vielleicht keine vernünftigen Koordinaten bilden, durch welche eine Ausbreitung im p, q-Raum beschrieben werden kann. Außerdem könnten die Flächen $\alpha(p, q) = \text{const}$ im Phasenraum ganz unstetig sein: man müßte dann den Ergodencharakter des Systems beachten.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(p, q, t)$, die eine spezielle Lösung von (4) ist, ist im allgemeinen eine Funktion des gesamten Systems (5); sie ist vor anderen Lösungen dadurch ausgezeichnet, daß sie über alle möglichen Werte von p, q für jede Zeit t normiert ist:

$$\int dp \int dq\, P(p, q, t) = 1\,, \tag{6}$$

und sich für die Zeit $t = 0$ auf eine willkürliche Anfangsverteilung

$$P(p, q, 0) \equiv P_0(p, q) = \pi_0\{\alpha(p, q), \varphi(p, q)\} \tag{7}$$

reduziert. Im Hinblick auf (5) und (7) muß $P(p, q, t)$ die Form

$$P(p, q, t) = \pi_0\{\alpha(p, q), \varphi(p, q) - \nu(p, q)\, t\} \tag{8}$$

haben.

Da das Volumenelement bei einer kanonischen Transformation invariant bleibt, ist die Funktion (8) genau die Wahrscheinlichkeitsdichte im transformierten Phasenraum; wir schreiben sie

$$\pi(\alpha, \varphi, t) = \pi_0(\alpha, \varphi - \nu(\alpha)\, t)\,. \tag{9}$$

Die Normierung (6) muß jetzt durch ein passendes Integral über α und φ ersetzt werden. Nun ist für ein mehrfach periodisches System jede Funktion von p und q, insbesondere die Dichte $P(p, q, t)$ und damit auch ihr Äquivalent $\pi(\alpha, \varphi, t)$, periodisch in den φ, und es ist klar, daß die einzelnen Periodizitätszellen für die Beschreibung des Zustandes des Systems untereinander gleichwertig sind. Die Dichte (9) kann deshalb über irgendeine Zelle im φ-Raum normiert werden, etwa über diejenige, für die $0 \leq \varphi_r \leq 1$, $r = 1, \ldots, n$, ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_0^1 d\varphi\, \pi(\alpha, \varphi, t) = 1\,. \tag{10}$$

Hier werden die α über alle zulässigen Werte der Konstanten $\alpha(p, q)$ integriert.

In (9) oder (8) muß π_0 periodisch in φ sein mit der Periode 1. Jede solche Funktion kann aber in der Form

$$\pi_0(\alpha, \varphi) = \sum_{(k)} f(\alpha, \varphi - k) \tag{11}$$

geschrieben werden, wobei (k) die Gesamtheit $k_r = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ mit $r = 1, \ldots, n$ ist und über alle ganzen Zahlen summiert wird. Für ein periodisches System ist deshalb die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\pi(\alpha, \varphi, t) = \sum_{(k)} f\left(\alpha, \varphi - \nu(\alpha)\, t - k\right) \tag{12}$$

für irgendeine willkürliche Funktion f, die nur gemäß (10) normiert sein muß. Letztere kann in ein über einen unendlichen Bereich von φ genommenes Integral umgeformt werden:

$$\left.\begin{aligned} 1 = \sum_{(k)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_0^1 d\varphi\, f(\alpha, \varphi - k) &= \sum_{(k)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_{-k}^{1-k} d(\varphi - k)\, f(\alpha, \varphi - k) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\varphi\, f(\alpha, \varphi). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Dies Ergebnis entspricht der Normierung eines nichtperiodischen Systems; f ist dann der Anfangsverteilung π_0 äquivalent.

Das einfachste mögliche Beispiel ist ein eindimensionales, aus einem einzigen Teilchen bestehendes Gas, das sich zwischen reflektierenden Wänden hin und her bewegt[3]. Diese Randbedingungen haben die Eigenschaft, das Problem in ein periodisches zu verwandeln. Als Beispiel eines mehrfach periodischen Systems kann man an die Bewegung eines Teilchens in irgendeinem Zentralpotential oder an die Kepler-Bewegung denken.

3. Ausbreitung einer anfänglichen Unschärfe.

Wir wollen annehmen, daß die Funktion f in (11) ein Produkt von Gauss-Funktionen je einer Variablen ist:

$$f(\alpha, \varphi) = \frac{1}{(2\pi)^n} \prod_r \frac{1}{\tau_r \sigma_r} \exp - \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\alpha_r - \bar{\alpha}_r)^2}{\tau_r^2} + \frac{(\varphi_r - \bar{\varphi}_r)^2}{\sigma_r^2} \right\}. \quad (14)$$

Die Anfangsverteilung π_0 ergibt sich dann offensichtlich, wenn man $\bar{\varphi}_r + k_r$ statt $\bar{\varphi}_r$ schreibt und eine Summation über k einführt:

$$\pi_0(\alpha, \varphi) = \frac{1}{(2\pi)^n} \sum_{(k)} \prod_r \frac{1}{\tau_r \sigma_r} \exp - \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\alpha_r - \bar{\alpha}_r)^2}{\tau_r^2} + \frac{(\varphi_r - \bar{\varphi}_r - k_r)^2}{\sigma_r^2} \right\}. \quad (15)$$

Der Ausdruck (15) stellt eine Überlagerung von Gauss-Verteilungen um die untereinander gleichwertigen Punkte $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi} + k)$ dar; in jeder Periodizitätszelle gibt es ein durch die Ausläufer der Nachbarmaxima erhöhtes Gausssches Maximum. Weil die Punkte $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi} + k)$ im periodischen Sinn äquivalent sind, definiert jede denselben Punkt $(\bar{p}, \bar{q})$ im p, q-Raum; zu π_0 gehört eine in der Nähe von $(\bar{p}, \bar{q})$ lokalisierte Anfangsverteilung $P_0(p, q)$. Für den Fall eines nichtperiodischen Systems würde man (14) direkt als π_0 ansehen, so daß P_0 eine etwas andere Form haben würde, wobei die Normierung (13) gilt. $P(p, q, t)$ erhält man, indem man in (15) $\varphi_r - \nu_r(\alpha) t$ für φ_r einsetzt.

Die kanonische Transformation wirkt nun so, daß im allgemeinen jeder Punkt (p^0, q^0) einen bestimmten Punkt (α^0, φ^0) definiert; die Bahn

[3] Born, M.: Phys. Bl. 11, 49 (1955). Siehe auch Verhandlungen der Dänischen Akademie (erscheint in Kürze).

durch (p^0, q^0) bestimmt eine Gesamtheit von Punkten, die alle dasselbe α^0 haben und wo φ sich nach Gl. (2) ändert. Die Rücktransformation kann ebenfalls als eindeutig betrachtet werden; Fälle, wo verzweigte Funktionen auftreten, können durch eine spezielle Interpretation leicht erledigt werden*. Eine gegebene Gesamtheit α^0 definiert im α, φ-Raum eine n-dimensionale Ebene, die viele Bahnen enthält. Letztere werden durch die zueinander parallelen Geraden

$$\alpha_r = \alpha_r^0, \qquad r = 1, \ldots, n, \tag{16}$$

$$\frac{\varphi_r - \varphi_r^0}{\nu_r^0} = \frac{\varphi_s - \varphi_s^0}{\nu_s^0}, \qquad r \neq s = 1, \ldots, n, \tag{17}$$

representiert.

Diejenigen Punkte (α, φ), die in der Nähe von $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi})$ liegen, definieren also ein kleines Raumelement, das einer schmalen, die Fläche $\alpha = \bar{\alpha}$ enthaltende „Schale" angehört; auch die durch sie hindurchgehenden Bahnen sind völlig in dieser Schale enthalten. Die Punkte (α, φ) mit gemeinsamem α definieren ein schmales Bündel paralleler Bahnen in der n-dimensionalen Ebene $\alpha = \text{const}$; in den benachbarten Flächen divergieren diese Bündel, wobei die Richtungscosinus wie in (17) jeweils durch das zugehörige α bestimmt sind; die Fläche $\bar{\alpha}$ definiert eine mittlere Richtung, die durch die Frequenzen $\bar{\nu} = \nu(\bar{\alpha})$ gegeben ist. Es entsteht so etwas wie ein Fächer von Bahnen mit einer kurzen Querachse „senkrecht" zu der Koordinatenebene der φ (man denke an einen vierdimensionalen Phasenraum, in dem man die beiden α-Achsen zusammenfallen läßt).

Es ist klar, daß sich im Verlauf der Bewegung alle Phasenpunkte, die ursprünglich in der Nähe von $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi})$ liegen, innerhalb derselben schmalen α-Schale allmählich gleichmäßig über die größeren φ-Werte ausbreiten, denn in jeder konstituierenden Fläche bewegt sich die maximale Dichte mit ihrer eigenen Geschwindigkeit $\nu(\alpha)$ [vgl. (2)]. Um die mehrfache Periodizität zu berücksichtigen, muß man die fächerartige Struktur der Bahnen über die $\bar{\alpha}$-Fläche periodisch wiederholen, und jede solche Wiederholung wird ihre Nachbarn vollständig überlappen. Die Verteilung der Phasenpunkte wird im Laufe der Zeit jede über die ganze Dicke der α-Schale genommene Periodizitätszelle vollständig ausfüllen.

Dies ist intuitiv ausgedrückt der Inhalt dieser Arbeit. Im p, q-Raum liegt die lokalisierte Verteilung $P_0(p, q)$ in einem kleinen Bereich der Schale, die aus den n-dimensionalen durch $\alpha(p, q)$ definierten Flächen

* Zum Beispiel gehören für ein freies Teilchen (siehe das oben erwähnte eindimensionale Gas) die entgegengesetzten Impulse $\pm p$ (bei gegebenem q) zum selben (α, φ), und diese Bewegungen müssen unterschieden werden.

entsteht. Es wird ein begrenztes Bündel von Bahnen definiert, die durch diesen Bereich hindurchgehen und in einer gewissen Entfernung von $(\bar{p}, \bar{q})$ in irgend einer Weise divergieren; sie bleiben aber immer in derselben α-Schale. Die uns interessierende Frage ist, mit welcher Wahrscheinlichkeit man das System zu irgendeiner späteren Zeit t in einem gegebenen kleinen Raumelement finden wird, das auf dieser Fläche senkrecht steht und sie schneidet. Letztere ist effektiv durch die n zeitunabhängigen Konstanten der Bewegung $\bar{\alpha}$ definiert; die Punkte dieser n-dimensionalen $\bar{\alpha}$-Fläche sind durch φ charakterisiert, und die maßgebende Dichte ist

$$P_{\bar{\alpha}}(p, q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \pi(\alpha, \varphi, t) = \pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t). \tag{18}$$

Nach der vorangegangenen Diskussion sollte man erwarten, daß (18) — das effektiv durch irgendein Glied von (15) gegeben ist — mit wachsender Zeit t von φ mehr und mehr unabhängig wird: eine kleine anfängliche Unschärfe kann zu einer völligen Unkenntnis führen, abgesehen von den (näherungsweise) bekannten Konstanten der Bewegung $\alpha \approx \bar{\alpha}$. Man sieht, daß durch die Integration in (18) schon eine Art Grobkorndichte eingeführt ist. Es sollten nämlich Aussagen über Punkte oder differentielle Elemente im Phasenraum vermieden und auch eigentlich von einer Wahrscheinlichkeit $\int_{\Delta\varphi} \pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)\, d\varphi$ gesprochen werden.

Diese Schlüsse sind fast trivial und ganz anschaulich, wenn man für irgendein einfaches eindimensionales Beispiel ein p, q- oder q, t-Diagramm zeichnet. Man sieht sofort, daß der harmonische Oszillator eine Ausnahme ist; hier sind die Frequenzen ν unabhängig von α, und der „Fächer" der Bahnen zieht sich zu einem schmalen parallelen Streifen zusammen, in dem die lokalisierte Verteilung sich als Ganzes bewegt.

Es ist klar, daß eine Unschärfe in φ allein keine Ausbreitung der Wahrscheinlichkeit $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ bewirkt. Nimmt man die α-Verteilung von (14) oder (15) als ein Produkt von δ-Funktionen, so stellt $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ eine mit der festen Unschärfe σ um den Wert $\bar{\varphi} + \nu(\bar{\alpha})\, t$ gelegene φ-Verteilung dar. Im Gegensatz dazu breitet sich für jede kleine Unschärfe von α die Verteilung im φ-Raum aus, sogar wenn das anfängliche φ genau bekannt ist. Was man selbst an den einfachsten Beispielen nicht ohne weiteres sieht, ist, daß $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ in jedem Fall in eine völlig gleichmäßige Verteilung übergeht, und daß das Produkt der Unschärfen in α und φ einer (der Quantenmechanik analogen) „Unschärferelation" genügt. In welcher Weise das im einzelnen geschieht, wird in den folgenden beiden Abschnitten streng abgeleitet werden; in Abschnitt 6 werden die den Determinismus betreffenden Folgerungen dieser neuen Unschärferelation diskutiert.

4. Mathematische Ableitung.

Die folgenden Rechnungen sind unabhängig von dem in (15) auftretenden Index (k). Die Summation über k wird also weggelassen; so verstanden erhalten wir für $\pi(\alpha, \varphi, t)$

$$\pi(\alpha, \varphi, t) = \frac{1}{(2\pi)^n} \prod_r \frac{1}{\tau_r \sigma_r} \exp - \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\alpha_r - \bar{\alpha}_r)^2}{\tau_r^2} + \frac{(\varphi_r - \bar{\varphi}_r - \nu_r(\alpha)\, t)^2}{\sigma_r^2} \right\}. \quad (19)$$

Die einzige Annahme, die hier gemacht wird, ist die, daß unter allen Bedingungen, die in Betracht kommen, die in (3) definierten Frequenzen $\nu(\alpha)$ mit α langsam variierende Funktionen sind. Jede Komponente ν_r in (19) kann deshalb um den Mittelwert $\bar{\alpha}$ entwickelt werden; nur die linearen Glieder werden berücksichtigt:

$$\nu_r(\alpha) = \nu_r(\bar{\alpha}) + \sum_s \left(\frac{\partial \nu_r(\alpha)}{\partial \alpha_s} \right)_{\bar{\alpha}} (\alpha_s - \bar{\alpha}_s). \quad (20)$$

Die Koeffizienten $\frac{\partial \nu_r(\alpha)}{\partial \alpha_s} = \frac{\partial^2 W(\alpha)}{\partial \alpha_r \partial \alpha_s}$ sind symmetrisch und verschwinden im allgemeinen nicht alle. Bei der bereits erwähnten Ausnahme, dem harmonischen Oszillator, ist $W(\alpha)$ linear in α; dann ist das folgende Theorem trivial, und eine anfängliche Unschärfe breitet sich im Phasenraum nicht aus. Dasselbe gilt für den entsprechenden Freiheitsgrad, wenn irgendein ν_r zufällig eine Konstante ist.

Es ist bequem, Gl. (20) und die weiteren Formeln in Matrixschreibweise auszudrücken:

$$\nu = \bar{\nu} + N(\alpha - \bar{\alpha}), \quad N = \left(\frac{\partial \nu_r}{\partial \bar{\alpha}_s} \right) = N'. \quad (21)$$

Dabei sollen die n-komponentigen „Vektoren" ν, α usw. als einspaltige Matrizen betrachtet werden. Ein Strich soll die transponierte Matrix bezeichnen. Die Dichte (19) ist nun

$$\pi(\alpha, \varphi, t) = \frac{1}{(2\pi)^n} |\tau^{-1}| \, |\sigma^{-1}| \exp - \frac{1}{2} Q(\alpha, \varphi), \quad (22)$$

wobei τ und σ Diagonalmatrizen mit den Elementen τ_r, σ_r sind und $Q(\alpha, \varphi)$ eine skalare quadratische Funktion der Variablen α, φ ist (in der t als fester Parameter betrachtet wird).

Da die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ in (18) ein Integral über α enthält, und um die Eigenschaft von (19) als Gaussische Funktion bei dieser Integration auszunutzen, versuchen wir, $Q(\alpha, \varphi)$ in zwei getrennte homogene quadratische Funktionen zu zerlegen, von denen die eine alle α enthält. Die andere — eine Funktion von φ allein — bestimmt dann

das Verhalten von $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$. Das kann mit Hilfe der neuen Variablen

$$x = \tau^{-1}(\alpha - \bar{\alpha}), \tag{23}$$

$$y = \sigma^{-1}(\varphi - \bar{\varphi} - \bar{\nu} t), \tag{24}$$

erreicht werden; der Exponent in (22) kann dann so geschrieben werden

$$Q = x' A x + y' y - 2t x' M y, \tag{25}$$

wobei

$$M = \tau N \sigma^{-1}, \tag{26}$$

und

$$A = 1 + t^2 M M' = A' \tag{27}$$

ist. Bezeichnet x_0 denjenigen Wert von x, bei dem die quadratische Form (25) ihr Minimum hat, so erhält man

$$A x_0 - t M y = 0, \tag{28}$$

und folglich

$$x_0 = t A^{-1} M y. \tag{29}$$

Diese letzte Matrix existiert, denn nach (27) ist A positiv definit und folglich $|A| > 0$. Führt man nun die neue Variable

$$z = x - x_0 \tag{30}$$

ein, so nimmt Q die gewünschte Form

$$Q = z' A z + y' B y \tag{31}$$

an, worin

$$B = 1 - t^2 M' A^{-1} M = B' \tag{32}$$

ist.

Nun sind sowohl A als auch B symmetrisch, und es ist deshalb möglich, orthogonale Matrizen R und S so zu finden, daß mit den Substitutionen

$$z = R u, \qquad R R' = 1, \tag{33}$$

$$y = S v, \qquad S S' = 1 \tag{34}$$

die Formen $z' A z$ und $y' B y$ diagonal werden:

$$z' A z = u'(R' A R) u = u' a u, \tag{35}$$

$$y' B y = v'(S' B S) v = v' b v. \tag{36}$$

Hierin sind a und b diagonale Matrizen, deren Elemente die Eigenwerte von A bzw. B sind.

Um R und S zusammen mit diesen Eigenwerten zu bestimmen, beachten wir zunächst, daß R die Matrix A diagonal macht; deshalb ist nach (27)

$$R' M M' R = m^2 \tag{37}$$

die diagonale Matrix, welche aus den positiven, nicht verschwindenden Eigenwerten, die zu der positiv definiten Matrix $M M'$ gehören, besteht. Dann ist offenbar

$$a = 1 + t^2 m^2 \tag{38}$$

auch positiv und nicht singulär. R selbst ist irgendeine Matrix von normierten Eigenvektoren, die zu $M M'$ gehören.

Die Matrix S aus Gl. (34) können wir folgendermaßen definieren:

$$M' R = S m. \tag{39}$$

Nach (37) ist dieses S orthogonal. Nun macht in Analogie zu (35) R auch A^{-1} diagonal, mit den Eigenwerten a^{-1}. Also können wir für (32) schreiben:

$$B = 1 - t^2 S m a^{-1} m S'. \tag{40}$$

Unter Beachtung von (38) erhält man hieraus

$$S' B S = [a - t^2 m^2] a^{-1} = a^{-1}. \tag{41}$$

Demnach ist S, wie es in (39) definiert wurde, tatsächlich eine orthogonale Matrix, die B diagonal macht; nach (41) sind die Eigenwerte von B die Reziproken der Eigenwerte von A.

Um (22) in eine zu (19) genau analoge Form zu bringen, machen wir eine letzte Transformation

$$u = \tau^{-1} \beta, \tag{42}$$

$$v = \sigma^{-1} \psi \tag{43}$$

und definieren neue mittlere quadratische Abweichungen in Analogie zu τ^2 und σ^2 durch die Matrixgleichungen

$$\tau(t)^2 = \tau^2 a^{-1} = \tau^2 (1 + t^2 m^2)^{-1}, \tag{44}$$

$$\sigma(t)^2 = \sigma^2 b^{-1} = \sigma^2 a = \sigma^2 (1 + t^2 m^2). \tag{45}$$

Diese Matrizen haben offensichtlich das von der Zeit unabhängige, invariante (diagonale) Produkt

$$\tau(t)\, \sigma(t) = \tau \sigma; \tag{46}$$

die in (44) und (45) ausgedrückte, bemerkenswerte Symmetrie wird im letzten Abschnitt weiter diskutiert werden.

Die Funktionaldeterminante für die Transformation der ursprünglichen Variablen α, φ in die endgültigen Variablen β, ψ ist 1. Das wird evident, wenn wir die Transformationen (23), (24); (29), (30); (33), (34); (42), (43) nacheinander ausführen:

$$\alpha - \bar{\alpha} = \tau R \tau^{-1} \beta + t \tau A^{-1} M S \sigma^{-1} \psi \tag{47}$$

$$\varphi - \bar{\varphi} - \bar{\nu} t = \sigma S \sigma^{-1} \psi. \tag{48}$$

Die Funktionaldeterminante reduziert sich zu dem Produkt der Determinanten von R und S, und dieses ist 1. Folglich bleibt das Volumenelement $d\alpha\, d\varphi$ erhalten und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi(\alpha, \varphi, t)$ geht in die Dichtefunktion $\pi^*(\beta, \psi, t)$ im neuen Phasenraum* über. Im Hinblick auf (46) kann diese auch geschrieben werden:

$$\pi^*(\beta, \psi, t) = \frac{1}{(2\pi)^n} \prod_r \frac{1}{\tau_r(t)\, \sigma_r(t)}\, e^{-\frac{1}{2}\left\{\frac{\beta_r^2}{\tau_r(t)^2} + \frac{\psi_r^2}{\sigma_r(t)^2}\right\}}. \tag{49}$$

Die Variablen sind jetzt Linearkombinationen der Verrückungen der α und φ von den neuen, zeitabhängigen Zentren, die durch Umkehrung von (47) und (48) definiert sind; die mittleren quadratischen Abweichungen divergieren reziprok zu Null und ∞.

Ehe wir die letzte Bemerkung weiter verfolgen, werten wir (18) aus (die Periodizität wird noch vernachlässigt). Nach (47) und (48) ist es klar, daß eine Integration über α für festes φ gleichwertig ist mit einer Integration über β bei festem ψ. (Die Grenzen sind immer $\pm\infty$; t ist ein fester Parameter). Für $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ können wir dann schreiben

$$\pi_{\bar{\alpha}}^*(\psi, t) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \prod_r \frac{1}{\sigma_r(t)}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{\psi_r^2}{\sigma_r(t)^2}}. \tag{50}$$

Nach (48) allein sind auch die partiellen Volumenelemente $d\varphi$ und $d\psi$ gleich, so daß $\pi_{\bar{\alpha}}^*(\psi, t)$ tatsächlich einer partiellen Dichtefunktion im ψ-Raum gleich ist.

Es ist praktisch, (47) und (48) in folgender Form umzuschreiben:

$$\alpha - \bar{\alpha}(\varphi, t) = \tau R \tau^{-1} \beta, \tag{51}$$

$$\varphi - \bar{\varphi}(t) = \sigma S \sigma^{-1} \psi. \tag{52}$$

Durch diese Gleichungen werden β und ψ in der bereits beschriebenen Form ausgedrückt, wobei die effektiven Zentren der α- und φ-Verteilungen durch

$$\bar{\alpha}(\varphi, t) = \bar{\alpha} + L\left(\varphi - \bar{\varphi}(t)\right), \tag{53}$$

$$\bar{\varphi}(t) = \bar{\varphi} + \bar{\nu} t \tag{54}$$

* Die Transformation (47), (48) ist im allgemeinen nicht kanonisch; wir werden aber keinen Gebrauch davon machen, daß das Variablenpaar β, ψ kanonisch konjugiert ist.

gegeben sind. Die Matrix L ergibt sich aus (47), (48) und (29) zu

$$L = t\,\tau\,A^{-1}\,M\,\sigma^{-1}; \tag{55}$$

(55) verhält sich für große t anders als es zunächst den Anschein hat, nämlich wie t^{-1}:

$$L \to t^{-1}\,\tau\,(MM')^{-1}\,M\,\sigma^{-1}. \tag{56}$$

Dieser Ausdruck kann nur dann noch weiter vereinfacht werden, wenn die Matrix der Ableitungen N in (21) nicht singulär ist; dann lautet (56) einfach

$$L \to t^{-1}\,N^{-1}. \tag{57}$$

In (54) gibt $\bar{\varphi}(t)$ offensichtlich die Lage des ursprünglich bei $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi})$ befindlichen Phasenpunktes zur Zeit t an; (50) stellt deshalb effektiv eine im φ-Raum sich immer weiter ausbreitende Verteilung dar, denn $\sigma(t)$ wird unendlich für $t \to \infty$; sie hat ihr Zentrum bei dem veränderlichen Wert $\bar{\varphi}(t)$, der durch die Strömung in der mittleren α-Fläche $\alpha = \bar{\alpha}$ definiert ist. Zur selben Zeit haben die Konstanten α für irgendeinen festen Wert von φ mit immer größerer Wahrscheinlichkeit Werte, die nahe bei $\bar{\alpha}(\varphi, t)$ liegen: innerhalb des durch φ bestimmten „Querschnittes" im α, φ-Raum geht die β-Verteilung mit $\tau(t) \to 0$ in ein Produkt von δ-Funktionen über, und aus dem Gleichungssystem $\beta \approx 0$ folgt eindeutig $\alpha \approx \bar{\alpha}(\varphi, t)$. [Die über alle φ gemittelte Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System einen gegebenen Wert α hat, bleibt natürlich, wie aus (19) hervorgeht, während der Bewegung ungeändert.] Für große Werte von t und festes φ reduziert sich $\bar{\alpha}(\varphi, t)$ (für nicht singuläres N) zu

$$\bar{\alpha}(\varphi) = \bar{\alpha} - N^{-1}\,\bar{\nu}; \tag{58}$$

der für die α gefundene Mittelwert hängt von den relativen Frequenzen bei $\bar{\alpha}$ ab.

Es ist klar, daß (49) und (50) die gesamte Information betreffs der relativen Verteilung im Phasenraum enthält, nach der man fragen kann. Es ist aber auch klar — ganz abgesehen von den effektiven δ-Funktionen in (49) — daß für genügend großes t in beiden Fällen die Wahrscheinlichkeitsdichte für jedes bestimmtes φ gegen Null geht. Das ist eine Konsequenz unserer Vernachlässigung der Periodizität, so daß $\pi(\alpha, \varphi, t)$ in der Tat über einen unendlichen Bereich von φ normiert ist. Die geometrische Wahrscheinlichkeitsverteilung ist dann gleich Null, und eben diese Verteilung ist durch (50) gefunden worden. Um endliche Wahrscheinlichkeitsdichten zu erhalten, müssen wir die Periodizitätsbedingungen wie in Gl. (13) berücksichtigen.

5. Die mehrfach periodische Lösung.

Um zu den periodischen Funktionen (15) überzugehen, müssen wir $\bar{\varphi}+k$ statt $\bar{\varphi}$ schreiben und in (21) über k summieren. In jedem Glied dieser Summe sind die Transformationen (24) und (30) jetzt Übergänge zu neuen Variablen $y(k)$, $z(k)$, von denen man schließlich zu $\beta(k)$, $\psi(k)$ gelangt. Die periodische Funktion, die an die Stelle von (19) tritt, wird in das Gegenstück zu (49) transformiert:

$$\pi(\alpha, \varphi, t) = \frac{1}{(2\pi)^n} \sum_{(k)} \prod_r \frac{1}{\tau_r(t)\,\sigma_r(t)} \exp - \frac{1}{2}\left\{\frac{\beta_r(k)^2}{\tau_r(t)^2} + \frac{\psi_r(k)^2}{\sigma_r(t)^2}\right\}. \tag{59}$$

Es ist klar, daß es nun keine einzelne transformierte Dichtefunktion in einem einzelnen β, ψ-Raum gibt; jedes Volumenelement $d\beta(k)\,d\psi(k)$ ist aber gleich $d\alpha\,d\varphi$, so daß die Normierung von (59) als eine Summe von Doppelintegralen ausgedrückt werden kann,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_0^1 d\varphi\, \pi(\alpha, \varphi, t) = \sum_{(k)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta(k) \int_{\psi_0(k)}^{\psi_1(k)} d\psi(k)\, \pi^*\big(\beta(k), \psi(k), t\big) = 1, \tag{60}$$

mit den Grenzen $\psi_0(k) = -\sigma S' \sigma^{-1} \bar{\varphi}(k, t)$, $\psi_1(k) = \sigma S' \sigma^{-1}\big(1 - \bar{\varphi}(k, t)\big)$.

Nun gibt es in jedem Glied der Summe (59) verschiedene zeitabhängige Mittelwerte $\bar{\alpha}(k, \varphi, t)$ und $\bar{\varphi}(k, t)$:

$$\bar{\alpha}(k, \varphi, t) = \bar{\alpha} + L\big(\varphi - \bar{\varphi}(k, t)\big), \tag{61}$$

$$\bar{\varphi}(k, t) = \bar{\varphi} + k + \bar{\nu} t. \tag{62}$$

Für gegebenes φ gibt es also nun in jedem Glied eine eigene β-Verteilung, aber für jede derselben sind schließlich die α wieder eindeutig bestimmt, und zwar als ungefähr gleich dem zugehörigen $\bar{\alpha}(k, \varphi, t)$. Für großes t kann man für letzteres schreiben

$$\bar{\alpha}(k, \varphi) = \bar{\alpha} - N^{-1}(\bar{\nu} + t^{-1} k); \tag{63}$$

diese Gleichung tritt an die Stelle von (58). Nach (62) ist nun nur das Glied von (59) wirklich wesentlich, für das $\bar{\varphi}(k, t)$ etwa im Normierungsbereich $0 \leqq \varphi \leqq 1$ liegt. Wenn man die α-Verteilung in einem φ-„Querschnitt" innerhalb dieses Bereichs erhalten will, darf man deshalb

$$k \approx -\bar{\nu} t \tag{64}$$

setzen; (63) geht dann genau in $\bar{\alpha}$ über.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß durch dieselbe Näherung in Hinsicht auf $\pi(\alpha, \varphi, t)$ selbst die Normierung (60) wegen der endlichen Grenzen in φ oder ψ falsch wird. Für Gauss-Funktionen ist der Fehler

jedoch nicht groß. In dieser klassischen Theorie gibt es auch nicht die Frage der Interferenz von Wahrscheinlichkeiten, die durch die Näherung verlorengehen würde.

Die Integration von (59) über α bei gegebenem φ ist gleichwertig mit der Integration jedes einzelnen Gliedes über $\beta(k)$ (mit den gemeinsamen Grenzen $\pm\infty$); für (18) erhalten wir dann

$$\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t) = \sum_{(k)} \pi^*_{\bar{\alpha}}(\psi(k), t). \tag{65}$$

Die Summation über k kann durch ein Integral ersetzt werden mit Hilfe der Transformation

$$\chi(k) = \sigma(t)\ {}^1\psi(k). \tag{66}$$

Die Funktionaldeterminante, die k- und χ-Raum miteinander verbindet, ist nach (66) und (52) [worin jetzt $\overline{\varphi}(t) + k$ erscheint]

$$\left|\frac{\partial k_r}{\partial \chi_s}\right| = |\sigma S \sigma^{-1} \sigma(t)| = |\sigma(t)|; \tag{67}$$

für große t geht sie gegen ∞. Die Punkte $\chi(k)$ liegen unendlich dicht, und aus (65) wird eine völlig gleichmäßige Verteilung:

$$\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\sigma(t)|\, d\chi \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \prod_r \left\{\frac{1}{\sigma_r(t)}\, e^{-\frac{1}{2}\chi_r^2}\right\} = 1. \tag{68}$$

Die Normierung ist korrekt, denn φ ist jetzt auf eine Periodizitätszelle beschränkt.

Es ist also gezeigt worden, daß eine kleine anfängliche Unschärfe sich über einen bestimmten n-dimensionalen Bereich im Phasenraum gleichmäßig ausbreitet. Für ein nicht periodisches System ist diese „Fläche" nicht ganz die der mittleren Konstanten der Bewegung $\bar{\alpha}$, aber im periodischen Fall wird man tatsächlich nur diese mittleren Konstanten finden. In beiden Fällen ist die geometrische Verteilung über den n-dimensionalen Bereich bestimmt worden (ohne periodische Normierung ist sie Null).

Es mag hier erwähnt werden, daß das obige Ergebnis offensichtlich mit dem Quasi-Ergodensatz der statistischen Mechanik zusammenhängt. In diesem Satz wird behauptet, daß der zeitliche Mittelwert irgendeiner physikalischen Größe über einen hinreichend langen Zeitraum vom Anfangszustand unabhängig ist, solange die zugehörige Bahn in einem durch gewisse „Konstanten" der Bewegung bestimmten Unterraum des Phasenraums liegt. Das vorliegende Theorem geht weiter, indem es von

einem räumlichen Mittelwert zu einer gegebenen Zeit spricht*, aber sich auf einen anscheinend enger begrenzten Unterraum des Phasenraums, nämlich auf den durch alle zeitunabhängigen Konstanten $\alpha(p, q)$ definierten, bezieht. Hierzu wäre zu bemerken, daß ein Anfangszustand die ganze Reihe der α bestimmt, und daß diese sich im Laufe der Bewegung nicht ändern können. Es kommt dann darauf an, wie die Funktionen $\alpha(p, q)$ im p, q-Raum aussehen. Wenn jede die ganze Energiefläche „ausfüllt", sind sie keine wirklichen Erhaltungsgrößen; doch entspricht im physikalischen Sinn ein kleines Volumelement $\Delta\alpha\,\Delta\varphi$ immer einem kleinen Element $\Delta p\,\Delta q$ des p, q-Raums, und die oben diskutierte Ausbreitung mit konstanten $\alpha \approx \bar{\alpha}$ entspricht nun einer Ausbreitung über die Energiefläche; die $\bar{\alpha}$ spielen dann keine besondere Rolle, außer daß sie der Beziehung $W(\bar{\alpha}) = E$ genügen. Übrigens ist es physikalisch keineswegs klar, was für „Konstanten" in dem mathematischen Ergodensatz eigentlich gemeint sind.

6. Klassische Unschärferelationen.

Die obigen Ergebnisse sollen nun mit Hilfe der Unschärferelation (46) diskutiert werden. In einer streng deterministischen Theorie werden sowohl τ als auch σ gleich Null gesetzt. Wenn irgend etwas von Determinismus erhalten bleiben soll, muß das Matrizenprodukt $\tau\sigma$ verschwinden, aber das allein ist keine hinreichende Bedingung. Eine der Größen jeden Paares τ_r, σ_r muß dann natürlich verschwinden; wenn τ_r allein Null ist, ist die Theorie in dem Sinn deterministisch, daß $\sigma_r(t)$ konstant bleibt; verschwindet σ_r allein, so geht der deterministische Charakter verloren. Um diese Eigenschaften zu beleuchten, untersuchen wir, was geschieht, wenn in der anfänglichen Verteilung von §4 τ_r oder σ_r oder beide gegen Null gehen. Der Einfachheit halber behandeln wir alle Komponenten von τ und σ gleich, d.h. wir setzen

$$\tau = \delta\tau_0, \qquad \sigma = \varepsilon\sigma_0, \tag{69}$$

wo δ und ε Skalare sind und eine oder beide irgendwie gegen Null gehen. Die Ausdrücke $\tau(t)^2$ und $\sigma(t)^2$ in (44) und (45) hängen ebenso wie die Transformationen (51) und (52) wesentlich von den Matrizen M und A ab. M ist nach (28)

$$M = \frac{\delta}{\varepsilon} M_0, \qquad M_0 = \tau_0 N \sigma_0^{-1}, \tag{70}$$

und A nach (30)

$$A = 1 + t^2 \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^2 M_0 M_0'. \tag{71}$$

* Für einen harmonischen Oszillator müßte man den Mittelwert von $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ über eine hinreichend lange Zeit ($\gg$ Periode des Oszillators) bilden, um ein dem Ergodensatz ähnliches Ergebnis zu bekommen.

Dann wird aus der Matrix L von (53) und (55)

$$L = \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^2 t\,\tau_0 \left[1 + \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^2 t^2 M_0 M_0'\right]^{-1} M_0 \sigma_0^{-1}. \tag{72}$$

Wenn nur $\tau \to 0$ $(\varepsilon = 1)$, dann $L \to 0$; wenn nur $\sigma \to 0$ $(\delta = 1)$, dann bleibt L eine bestimmte Funktion von t; wenn τ und σ beide in beliebiger Weise gegen Null gehen, bleibt L immer noch definiert.

Die neuen mittleren quadratischen Abweichungen (44) und (45) bleiben auch wohldefiniert. Die Matrix m^2 ist nach (37) proportional zu MM', man kann also für sie $(\delta/\varepsilon)^2 m_0^2$ schreiben. Es läßt sich dann leicht zeigen, daß $\tau(t) \to 0$ und $\sigma(t) \to \sigma_0$, wenn nur $\tau \to 0$ $(\varepsilon = 1)$. Auch wenn σ allein $\to 0$ $(\delta = 1)$, wird $\tau(t)$ für jedes $t\,(\neq 0)$ gleich Null; $\sigma(t)$ aber wächst für große Werte von t ins Unendliche.

Also, immer wenn die anfängliche Unschärfe der Konstanten α beliebig klein gemacht wird, hat die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ konstante Form und ihr Zentrum befindet sich nach (72) im Punkt $(\bar{\alpha}, \bar{\varphi}(t))$, wie es offensichtlich sein muß; die β-Verteilung in (49) oder (59) stellt zu jeder Zeit ein Produkt von δ-Funktionen über $\bar{\alpha}$ dar. Im Gegensatz dazu, solange die ursprünglichen $\Delta\alpha$ endlich bleiben, so daß allein $\sigma \to 0$, wird zum Schluß die Unschärfe in α trotzem gleich Null, es stellt sich aber eine gleichmäßige Verteilung $\pi_{\bar{\alpha}}(\varphi, t)$ ein: obwohl zu Beginn σ^2 beliebig klein ist, wird schließlich $\sigma(t)^2 \to \infty$. Ferner konzentriert sich die α-Wahrscheinlichkeit für gegebenes φ und beliebiges t $(\neq 0)$ um denjenigen Wert von $\bar{\alpha}(\varphi, t)$, der durch den endlichen Grenzwert von (72) definiert ist; sie hat die Form eines Produktes von δ-Funktionen. Dies Ergebnis bestätigt die in § 3 gegebene intuitive Beschreibung und zeigt, daß jede Undeterminiertheit in den Konstanten α den deterministischen Charakter der Theorie auf lange Sicht zerstört, unabhängig davon, mit welcher Genauigkeit die konjugierten Variablen bekannt sind.

Wenn τ und σ beide gegen Null gehen, und zwar auf beliebige Weise, so ist es nach den oben angegebenen Beziehungen klar, daß auch $\tau(t)$ und $\sigma(t)$ für beliebiges t beide Null werden. Das ist der Fall der Punktbewegung und der absoluten Determiniertheit, der aber, wie wir in der Einleitung diskutiert haben, keine wirkliche physikalische Bedeutung hat.

Für jedes nicht verschwindende τ_r, so klein es auch sei, gibt es einen kritischen Zeitpunkt $\bar{t}_r$, bestimmt durch die Forderung, daß $\sigma_r(t)$ für $t = \bar{t}_r$ gleich dem ganzen Variationsbereich 1 von φ_r wird:

$$1 = \sigma_r^2 (1 + \bar{t}_r^2 m_r^2), \tag{73}$$

$$\bar{t}_r = \frac{1}{m_r \sigma_r} \sqrt{1 - \sigma_r^2} = \frac{1}{\delta} \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2 \sigma_0^2}}{m_0 \sigma_0}. \tag{74}$$

Dann wird für $t \gg \bar{t}_r$ die Koordinate φ_r völlig unbestimmt. Diese Formulierung zeigt am klarsten, daß die Idee des Determinismus auf einer willkürlichen Auslegung eine Doppel-Limes beruht.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es nicht die Einführung einer indeterministischen, statistischen Beschreibungsweise ist, die die Quantenmechanik von ihrer klassischen Vorläuferin unterscheidet; auch zu den HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen gibt es analoge Erscheinungen in der klassischen Mechanik, wenn sie im richtigen statistischen Sinn betrachtet wird. Die Unterscheidung liegt vor allem in der Erkenntnis, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte das Quadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude ist, $P = |\Psi|^2$. Dabei treten zwei Erscheinungen auf, der in den HEISENBERGschen Relationen vorkommende kleinste Wert $\hbar/2$ des Produktes $\tau\sigma$ und die Interferenzen der Wahrscheinlichkeiten, die eine Revision des Begriffs der physikalischen Realität selbst erfordern.

Prof. Dr. M. BORN, Bad Pyrmont, Marcardstraße 4.
Dr. D. J. HOOTON, M. P. I. für Physik, Göttingen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 219—224 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut* der Universität Sydney, Australien.

Die Matrixformulierung des (d, p)-Wirkungsquerschnitts.

Von

O. HITTMAIR.

(Eingegangen am 14. Juli 1955.)

Die exakte Formulierung des (d, p)-Wirkungsquerschnitts mittels des Matrixelements der Wechselwirkung, der das ausgehende Proton unterworfen ist, läßt den Einfluß der physikalischen Näherungsannahmen, die zur expliziten Lösung führen, klar erkennen. Insbesondere ergibt sich ein Überblick über BUTLERs erfolgreiche Methode des stetigen Anschlusses der stationären Wellenfunktion an der Kernoberfläche und ihre Beziehung zur einfachen BORNschen Näherung. Über den HAMILTON-Operator H_ξ des Anfangkerns ist keine explizite Kenntnis nötig. Die Form der Wechselwirkung im Matrixelement läuft in BUTLERs Fall auf die Wahl der Deuteronwellenfunktion hinaus. Die einzigen auftretenden Kernparameter sind der Radius des Anfangskerns und die reduzierte Breite des Kernniveaus für den Neutroneneinfang. Diese erscheint wegen der gemachten Näherungsannahmen als reine Ein-Partikel-Breite, d.h. der Anfangskern bleibt unberührt im Grundzustand.

1. Einleitung.

In einer (d, p)-Reaktion wird das einfallende Deuteron aufgebrochen, das Neutron wird vom Anfangskern eingefangen und das Proton setzt seinen Weg fort. Die frühen Arbeiten, die sich mit dieser Reaktion befaßten [*2*], [*8*], [*10*], behandelten den totalen Wirkungsquerschnitt in grober Näherung. Von besonderem Interesse ist jedoch die Winkelverteilung der ausgehenden Protonen, die eine ausgeprägte Beziehung zum Bahndrehimpuls des eingefangenen Neutrons zeigt. BUTLER [*3*] behandelte diesen differentiellen Wirkungsquerschnitt in wellenmechanischer Weise und konnte zeigen, daß im Falle eindeutigen Bahndrehmoments des eingefangenen Neutrons gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten und vorausgesagten Winkelverteilung der Protonen besteht. Dies gestattet bei bekannter Parität und bekanntem Spin des Anfangskerns Angaben über diese Größen für das betreffende Niveau des Endkerns mittels der Auswahlregeln.

* The F. B. S. Falkiner Nuclear Research and Adolph Basser Computing Laboratories. — Also supported by the Nuclear Research Foundation within the University of Sydney.

Die einfache BORNsche Näherung [1] gelangt zu ähnlichen Ergebnissen für die Winkelverteilung. Ihre Anwendung scheint jedoch im betrachteten Energiebereich (< 20 MeV) schwerlich berechtigt, da die Wellenfunktion $\Psi_0 = \psi_d \psi_{\xi 0}$ der einfallenden Deuteronen mit nichterregtem Anfangskern im Inneren des Kerns eine starke Verzerrung aufweisen muß.

Die Beziehung zwischen BORNscher Näherung und BUTLERs Verfahren [4] sowie ihre Unterschiede wurden untersucht [6]. Dies soll hier ohne Vernachlässigung des Anfangskerns als Mehrpartikelsystem durchgeführt werden. Die auftretenden Parameter lassen sich als Radius r_0 des Anfangskerns und reduzierte Breite des betreffenden Einfangniveaus interpretieren.

Die Matrixformulierung des differentiellen Wirkungsquerschnitts ist ein geeigneter Ausgangspunkt für Korrekturen, die die Wirkung des Anfangskerns auf das Proton und die COULOMB-Kräfte berücksichtigen [7], [9]. Dies paßt auch die Höhe der Maxima und Minima der Winkelverteilung, deren Lage durch BUTLERs Theorie gut wiedergegeben wird, den beobachteten Werten besser an.

Wir beschränken uns in der vorliegenden Überlegung auf Einfang des Neutrons in einen fest gebundenen Zustand (bezüglich virtueller Zustände siehe [5]), nicht mit dem Kern reagierende Protonen, unendlich schweren Anfangskern und Spin 0 der beteiligten Partikel. Die Näherung bezüglich der Protonen ist gut, wenn das Proton weitab vom Kern vorüberfliegt und so zum Geradeaus-Maximum beiträgt. Die Vervollständigung bezüglich relativer Massen und Spins ist direkt und unabhängig von den folgenden Ausführungen.

2. Das (d, p)-Matrixelement.

Wenn E die Energie des einfallenden Deuterons bedeutet, vermindert um seine Bindungsenergie, $\vec{k}_p$ den Wellenvektor des befreiten Protons und E_f die (negative) Bindungsenergie des Neutroneneinfangs, dann ergibt die Erhaltung der Energie

$$E = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m} + E_f. \tag{1}$$

m bedeutet die Nukleonmasse.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vec{k}_p)$ der Reaktion ist gegeben durch den Strom der ausgehenden Protonen pro Raumwinkel geteilt durch die Stromdichte der einfallenden Deuteronen.

$$\sigma(\vec{k}_p) = \frac{J(\vec{k}_p)}{j(\vec{k}_d)}. \tag{2}$$

Die Wellenfunktion der stationären Reaktion ist eine Funktion der Nukleonkoordinaten ξ des Anfangskerns und der Proton- und Neutron-

koordinaten des Deuterons. Sie gehorcht der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H_\xi + T_p + T_n + V_{\xi p} + V_{\xi n} + V_{np})\,\Psi(\xi, \vec{r}_n, \vec{r}_n) = E\Psi. \tag{3}$$

H_ξ ist der HAMILTON-Operator des Anfangskerns, T bezeichnet den Operator der kinetischen Energie und V den der Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren Teilchen.

Die Wellenfunktion des Endkerns nach dem Neutroneneinfang erfüllt

$$(H_\xi + T_n + V_{\xi n})\,\psi_f(\xi, \vec{r}_n) = E_f \psi_f, \tag{4}$$

wobei f das betreffende Niveau kennzeichnet.

Für die Wellenfunktion der befreiten Protonen folgt daraus

$$\varphi_f(\vec{r}_p) = \int d\vec{r}_n\, d\xi\, \psi_f^*(\xi, \vec{r}_n)\, \Psi(\xi, \vec{r}_p, \vec{r}_n). \tag{5}$$

Das vollständige System der Eigenfunktionen des Operators $(H_\xi + T_n + V_{\xi n})$ gestattet die Entwicklung

$$\Psi(\xi, \vec{r}_p, \vec{r}_n) = \sum_i \varphi_i(\vec{r}_p)\, \psi_i(\xi, \vec{r}_n). \tag{6}$$

Aus den SCHRÖDINGER-Gleichungen (3) und (4) folgt mit (5) und (6)

$$\left.\begin{aligned} \left(T_p - \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m}\right)\varphi_f(\vec{r}_p) &= -\int d\vec{r}_n\, d\xi\, \psi_f^*(\xi, \vec{r}_n)\,(V_{np} + V_{\xi n})\,\Psi \\ &= -\sum_i \langle \psi_f | V_{np} + V_{\xi p} | \psi_i \rangle\, \varphi_i(\vec{r}_p) = -V_{fp}\,\varphi_f(\vec{r}_p). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

V_{fp} bezeichnet den Wechselwirkungsoperator zwischen Proton und Endkern. Die letztgeschriebene Form von Gl. (7) ist gerade diejenige, die wir für Streuung freier Protonen am Endkern erwarten. Die Randbedingungen für $\varphi_f(\vec{r}_p)$ sind aber nicht ohne weiteres dieselben.

Mit der GREENschen Funktion für ausgehende Protonen erhält man aus (7)

$$\varphi_f(\vec{r}_p) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\vec{r}_p\, d\vec{r}_n\, d\xi\, \frac{e^{i k_p |\vec{r}_p - \vec{r}|}}{\vec{r}_p - \vec{r}}\, \psi_f^*\,(V_{np} + V_{\xi p})\,\Psi. \tag{8}$$

Setzt man dies für große r in

$$J_f(\vec{k}_p) = \frac{\hbar}{2mi}\, r_p^2 \left(\varphi_f^* \frac{\partial}{\partial r_p}\varphi_f - \varphi_f \frac{\partial}{\partial r_p}\varphi_f^*\right)$$

ein, so erhält man mit $j(k_d) = \frac{\hbar k_d}{m_d}$ für $\sigma(k_p)$ aus (2)

$$\left.\begin{aligned} \sigma(\vec{k}_p) &= \frac{m\, m_d\, k_p}{(2\pi)^2 \hbar^4 k_d} \sum_f \left| \int d\vec{r}_p\, d\vec{r}_n\, d\xi\, e^{-i\vec{k}_p \vec{r}_p}\, \psi_f^*\,(V_{np} + V_{\xi p})\,\Psi \right|^2 \\ &= \frac{m\, m_d\, k_p}{(2\pi)^2 \hbar^4 k_d} \sum_f \left| \int d\vec{r}_p\, e^{-i\vec{k}_p \vec{r}_p}\, V_{fp}\, \psi_f(\vec{r}_p) \right|^2. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die den gesuchten Wirkungsquerschnitt bestimmende Größe ist also das Matrixelement

$$I = \langle e^{i\vec{k}_p\vec{r}_p}\psi_f | V_{np} + V_{\xi p} | \Psi \rangle = \langle e^{i\vec{k}_p\vec{r}_p} | V_{fp} | \varphi_f \rangle . \tag{10}$$

3. Die Berechnung des Matrixelements.

In diesem Abschnitt soll die explizite Berechnung des Matrixelements (10) unter Zugrundelegung von BUTLERs vereinfachenden Annahmen dargelegt werden [4], [6], [7]. Die Form (10) gestattet, diese Annahmen unmittelbar auf die im Matrixelement auftretenden Größen zu beziehen und nach ihrer entsprechenden Festlegung die Berechnung durchzuführen.

a) $V_{\xi p} = 0$. Diese Annahme ist berechtigt, soweit das Proton dem Kern nicht zu nahe kommt. Die Wechselwirkung zwischen Kern und ausgehendem Proton vollzieht sich also anschließlich über das Neutron des Deuterons.

b) $V_{np} = 0$ für $r_n < r_0$, wo r_0 den Radius des Anfangskerns bezeichnet, und

c) $V_{\xi n} = 0$ für $r_n \geq r_0$.

Die Annahmen b) und c) machen wie die Annahme a) Gebrauch von der Tatsache, daß das Deuteron ein lose gebundenes Teilchen ist, so daß die Entfernung zwischen Neutron und Proton verhältnismäßig groß ist. Sobald also das Neutron in den Bereich der Kernkräfte des Anfangskerns tritt, betrachtet man die Wechselwirkung V_{np} als vernachlässigbar. Diese Vernachlässigung der Wechselwirkung einzelner Nukleonen gegenüber derjenigen zwischen einem Nukleon und der Gesamtheit der anderen, die im Kern enthalten sind, ist die wohlbekannte Annahme des Ein-Partikel-Modells. Dies wird sich in der reduzierten Ein-Partikel-Breite des Wirkungsquerschnitts äußern. c) kennzeichnet den jähen Abfall der Kernkräfte außerhalb r_0.

Die Verwirklichung dieser Annahmen ist um so besser, je höher die Energie der einfallenden Deuteronen ist — das Aufbrechen des Deuterons erfolgt dann mehr oder weniger augenblicklich —, je größer die Entfernung zwischen Neutron und Proton im Deuteron ist und je höher der Bahndrehimpuls der Protonen ist. Die letztgenannten Bedingungen sind am besten für das Geradeaus-Maximum der Protonen verwirklicht.

d) $V_{np} = 0$ für den Teil Φ der Wellenfunktion Ψ, der die ausgehende Neutron- und Protonwelle nach dem Aufbrechen des Deuterons beschreibt. Diese Annahme ist charakteristisch für die BORNsche Näherung des Matrixelements (10), die die Wellenfunktion Ψ einfach durch die ungestörte einfallende Welle Ψ_0 ersetzt. Während diese Näherung für Ψ außerhalb r_0 gut ist, muß sie im Bereich der Kernkräfte stark von der wahren Ψ-Funktion abweichen. Die Annahme b) modifiziert die BORNsche Näherung.

Unter den genannten Voraussetzungen wird das Matrixelement (10) zu

$$\left.\begin{aligned} I &= \int d\vec{r}_p\, d\xi \int\limits_{r_n \geq r_0} d\vec{r}_n\, e^{-i\vec{k}_p \vec{r}_p}\, \psi_f^*(\xi, \vec{r}_n)\, V_{np}\, \Psi_0(\xi, \vec{r}_p, \vec{r}_n), \\ \Psi_0(\xi, \vec{r}_p, \vec{r}_n) &= \psi_d(\vec{r}_p, \vec{r}_n)\, \psi_{\xi 0}(\xi). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

ψ_d ist die Wellenfunktion der einfallenden Deuteronen und $\psi_{\xi 0}$ die Wellenfunktion des Anfangskerns im Grundzustand. ψ_d hat die Form

$$\psi_d = e^{i\vec{k}_d(\vec{r}_p + \vec{r}_n)/2}\, w(|\vec{r}_p - \vec{r}_n|). \tag{12}$$

Mit $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_n$ erhält man daher

$$I = \int d\vec{r}\, V_{np}(r)\, w(r)\, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)} \int d\xi \int\limits_{r_n \geq r_0} d\vec{r}_n\, \psi_{\xi 0}\, \psi_f^*\, e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)}. \tag{13}$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für $w(r)\, \psi_{\xi 0}$ ist

$$\left[H_\xi - \frac{\hbar^2}{m} \nabla_r + V_{np}(r)\right] w(r)\, \psi_{\xi 0} = \left(E - \frac{\hbar^2 k_d^2}{4m}\right) w(r)\, \psi_{\xi 0} \tag{14}$$

mit $m_d = 2m$ und E definiert durch (1).

Multipliziert man (14) mit $e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)}$ und integriert über $\vec{r}$ partiell, so ergibt sich wegen der Beschränktheit von $w(r)$

$$\left.\begin{aligned} \int d\vec{r}\, V_{np}(r)\, w(r)\, \psi_{\xi 0}\, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)} &= \left[E_f - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_d - \vec{k}_p)^2 - H_\xi\right] \psi_{\xi 0} \times \\ &\quad \times \int d\vec{r}\, w(r)\, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Nun setzt man die rechte Seite von (15) in (13) ein und berücksichtigt folgende Beziehung, die aus (4) und Annahme c) folgt:

$$\left.\begin{aligned} &\left[E_f - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_d - \vec{k}_p)^2 - H_\xi\right] e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)}\, \psi_f^* \\ &\qquad = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)} \nabla_{r_n} \psi_f^* - \psi_f^* \nabla_{r_n} e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Mit (16) ergibt sich so

$$\left.\begin{aligned} I = -\frac{\hbar^2}{2m} \int\limits_{r_n > r_0} d\xi\, d\vec{r}_n \int d\vec{r}_n \Big[&e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)} \nabla_{r_n} \psi_f^* - \\ &- \psi_f^* \nabla_{r_n} e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)}\Big]\, \psi_{\xi 0}\, w(r)\, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Anwendung des GREENschen Theorems auf die Integration über $\vec{r}_n$ und Entwicklung von $\psi_f^*(\xi, \vec{r}_n)$ und $e^{i\vec{r}_n(\vec{k}_d - \vec{k}_p)}$ in Kugelfunktionen $Y_l^0(\vartheta_n, \varphi_n)$ in bezug auf die $(\vec{k}_d - \vec{k}_p)$-Achse ergibt für (17)

$$\left.\begin{aligned} I = \frac{\hbar^2 \sqrt{\pi}}{m} \sum_l i^l \sqrt{2l+1}\, r_0^2 \int d\xi \Big[&j_l(|\vec{k}_d - \vec{k}_p|\, r_n) \frac{\partial \psi_{fl}^*}{\partial r_n} - \\ &- \psi_{fl}^* \frac{\partial}{\partial r_n} j_l(|\vec{k}_d - \vec{k}_p|\, r_n)\Big]_{r_n = r_0} \psi_{\xi 0} \int d\vec{r}\, w(r)\, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Summe über die Niveaus f des Endkerns in (9) kann man sich nun in der Summe über l in (18) ausgedrückt denken.

ψ_{fl}^* läßt sich durch die (reelle) HANKEL-Funktion erster Art $h_l^{(1)}(k_n r_n)$ und das vollständige, orthogonale System der Eigenfunktionen $\psi_{\xi t}^*$ des Anfangskerns ausdrücken, wenn $r_n \geq r_0$:

$$\psi_{fl}^*(\xi, \vec{r}_n) = \sum_t \alpha_{lt} \psi_{\xi t}^* h_l^{(1)}(k_n r_n). \tag{19}$$

k_n ist die imaginäre Wellenvektorgröße des eingefangenen Neutrons.

Mit (19) läßt sich schließlich auch das Integral über ξ ausführen und (18) wird zu

$$\left.\begin{aligned} I = \frac{\hbar^2 r_0^2 \sqrt{\pi}}{m} \sum_l i^l (2l+1)^{\frac{1}{2}} \alpha_{l0} w \{ j_l(|\vec{k}_d - \vec{k}_p| r_n), \\ h_l^{(1)}(k_n r_n)\}_{r_n = r_0} \Phi_d(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

w ist die WRONSKIsche Determinante und Φ_d die FOURIER-Transformierte der Deuteronfunktion $w(r)$, für die ein entsprechender Ansatz gemacht werden kann. Dies ist die einzige Annahme über die besondere Form von V_{np}.

$\alpha_{l0}\, h_l(k_n r_0)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das Neutron mit k_n und l an der Oberfläche des unerregten Anfangskerns vorzufinden. Die entsprechende reduzierte Breite γ_{l0} ist gegeben durch

$$\gamma_{l0} = \frac{\hbar^2 r_0}{2m} |\alpha_{l0} h_l^{(1)}(k_n r_0)|^2.$$

Daß sich diese Breite als Ein-Partikel-Breite mit unerregtem Anfangskern ergibt, ist eine direkte Folge von BUTLERs Annahmen über die Wechselwirkung V_{np}.

Der Autor möchte Dr. BUTLER für aufschlußreiche Diskussionen danken.

Literatur.

[1] BATIA, A. B. u. Mitarb.: Phil. Mag. **43**, 485 (1952). — [2] BETHE, H. A.: Phys. Rev. **53**, 39 (1939). — [3] BUTLER, S. T.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 559 (1951). — [4] DAITCH, P. B., and J. B. FRENCH: Phys. Rev. **87**, 900 (1952). — [5] FRIEDMAN, F. L., and W. TOBOCMAN: Phys. Rev. **92**, 93 (1953). — [6] GERJUOY, E.: Phys. Rev. **91**, 645 (1953). — [7] HOROWITZ, J., and A. M. L. MESSIAH: J. Phys. Radium **14**, 695 (1953). — [8] OPPENHEIMER, J. R., and M. PHILLIPS: Phys. Rev. **48**, 500 (1935). — [9] TOBOCMAN, W.: Phys. Rev. **94**, 1655 (1954). — [10] VOLKOFF, M. G.: Phys. Rev. **57**, 866 (1940).

Dr. O. HITTMAIR, Sydney (Australien), Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 225—240 (1955).

Aus der Universität Nagoya, Japan,
zur Zeit Physikalisch-Technische Bundesanstalt Berlin-Charlottenburg.

Irreversible magnetische Nachwirkung und deren Einfluß auf den Verlauf der Magnetisierungskurve.

Von

OSAMU YAMADA.

Mit 14 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Juli 1955.)

Mit Hilfe von Präzisionsmessungen nach der magnetometrischen Methode wurde der Einfluß der irreversiblen Nachwirkung auf den Verlauf der Magnetisierungskurve untersucht und insbesondere die Nachwirkungskonstante S_v sowie das Verhalten des sog. Nachwirkungsfeldes studiert. Es ergab sich, daß der von NÉEL geprägte Begriff des „Nachwirkungsfeldes" den tatsächlichen Erscheinungen gerecht wird, wenngleich der hier gemessene absolute Wert dieses Feldes kleiner ist als der von NÉEL auf Grund von Hypothesen errechnete. Unter der Voraussetzung, daß $S_v(Q + \ln t)$ das Nachwirkungs- oder fiktive Feld darstellt, wurde für Q aus den hiesigen Messungen die Größenordnung 10 abgeleitet.

Es wurde eine neue Nachwirkungsgröße H_k definiert, die die Beziehungen zwischen den reversiblen bzw. irreversiblen Magnetisierungsvorgängen und der Zeit beschreibt. Untersucht wurde ferner der Einfluß eines zusätzlichen Feldes auf den Nachwirkungsverlauf sowie das Verhalten bei sehr kurzen Zeiten nach der auslösenden Feldänderung herab bis 1 msec. Für die gemessenen Proben wurde dabei das logarithmische Zeitgesetz bestätigt gefunden. Das Nachwirkungsverhalten unterhalb H_k wurde ebenfalls untersucht.

1. Einleitung.

Seit langem ist bekannt, daß bei ferromagnetischen Stoffen die mit einer Feldänderung korrespondierende Magnetisierungsänderung dieser nicht augenblicklich in vollem Betrage folgt, sondern ein Nachwirkungsverhalten zeigt. Sieht man von Wirbelstromeffekten ab, so hat man es nach NÉEL [2] mit zwei Arten von Nachwirkungserscheinungen zu tun, nämlich 1. der reversiblen oder Diffusionsnachwirkung, 2. der irreversiblen Nachwirkung. Beide unterscheiden sich voneinander durch charakteristische Merkmale, z.B. Gültigkeit oder Ungültigkeit des Superpositionsprinzips, verschiedene Temperaturabhängigkeit u. a. Die nachfolgende Betrachtung soll sich ausschließlich mit der irreversiblen Nachwirkung beschäftigen.

Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind vor einigen Jahren von NÉEL [2] in einer umfassenden Theorie koordiniert worden. Er geht davon aus, daß die Nachwirkung durch thermische Schwankungen zustande kommt und daß der Einfluß der thermischen Fluktuation

auf die Gesamtheit der Bezirke am Ende eines Zeitintervalles derjenigen eines fiktiven Feldes + oder $-H_i(t)$ gleichzusetzen ist, das sich dem angewendeten Feld überlagert. Das absolute Maximum von + oder $-H_i(t)$ wächst mit der Zeit und schreibt sich

$$H_i(t) = S_v(Q + \ln t). \tag{1}$$

S_v ist eine Funktion des mittleren Volumens der BARKHAUSEN-Sprünge und Q ist eine Konstante. Für die Nachwirkung ergibt sich daraus:

$$\Delta I(t) = c H_i(t). \tag{2}$$

Hierin bedeutet c die differentielle irreversible Suszeptibilität. Die Proportionalität dieser Nachwirkung zu c hat zu der Bildung des Begriffes irreversible Nachwirkung geführt.

Im Anschluß an die NÉELsche Theorie und zum Teil bezugnehmend auf sie wurden weitere Messungen von J. C. BARBIER [*1*] und R. STREET und J. C. WOOLLEY u. a. [*5*], [*6*], [*7*] durchgeführt. Alle diese Untersuchungen sind von der erwähnten Proportionalität zu der irreversiblen differentiellen Suszeptibilität und einer Materialkonstanten S_v ausgegangen, ohne auf den Zusammenhang dieser Größen und der Nachwirkung als solcher mit der Magnetisierungskurve einzugehen. Die folgende Untersuchung trägt diesem Umstand Rechnung und unternimmt den Versuch einer anschaulich-qualitativen Deutung der Nachwirkung aus der Magnetisierungskurve heraus auf Grund eingehender experimenteller Beobachtungen.

2. Proben und Meßverfahren.

Wegen der qualitativen Gleichheit der irreversiblen Nachwirkung bei den verschiedenen Materialien haben wir für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen dem gleichen Guß entnommene, sonst aber thermisch unbehandelte Alnico-Proben (Zusammensetzung: 24% Co; 13,5% Ni; 8,5% Al; 3% Cu; 51% Fe, $H_c = 68$ Oe) benutzt, weil deren irreversible differentielle Suszeptibilität sich über einen verhältnismäßig weiten Bereich als konstant erwies und überdies die zu studierenden Effekte relativ leicht meßbar waren. Um homogene Magnetisierung über das gesamte Volumen zu erreichen, waren die Proben zu Ellipsoiden geformt. Sie besaßen im Meßpunkt folgende Suszeptibilitätswerte:

1. Totale differentielle Suszeptibilität $a + c = 4{,}5$,
2. Reversible differentielle Suszeptibilität $a = 1{,}9$,
3. Irreversible differentielle Suszeptibilität $c = 2{,}6$.

Für die Messungen benutzten wir ein astatisches Magnetometer mit einer Empfindlichkeit von $0{,}18 \cdot 10^{-4}$ Oe/Skt. bei einem Skalenabstand von

1,6 m. Gearbeitet wurde mit unterdrücktem Nullpunkt, d. h., bei geringstem Abstand Probe-Meßwerk wurde nahezu der größte Teil des durch die Probe bewirkten Ausschlages mittels einer in ihrem Strom durch eine besondere Vorrichtung auf 10^{-5} konstant gehaltenen Hilfsspule wegkompensiert und nur die Ausschlagänderungen festgestellt. Aufmagnetisierung und Durchführung der laufenden Messungen erfolgte in einer sog. momentlosen Spule [4], kleine zusätzliche Felder wurden wegen des größeren freien Arbeitsraumes mit HELMHOLTZ-Spulen erzeugt.

Ein- und Ausschalten des Erregerstromes geschah bei längerer Einwirkungszeit mit der Hand über eine Stoppuhr. Für Feldimpulse unter 2 sec bis abwärts zu 10 msec wurde ein handelsüblicher elektronischer Zeitschalter benutzt. Zum Fernhalten von Stromwärme sowie zur Konstanthaltung der Temperatur bei Messungen, die sich über längere Zeiten hinzogen, befand sich die Probe in passend geformten DEWAR-Gefäßen, bzw. in einem wasserdurchflossenen Schutzmantel, der mit einem Durchflußthermostaten geregelt wurde.

3. Meßergebnisse; Ableitung einer Grenzfeldstärke H_k für reversible Vorgänge.

Die Probe wurde vor jeder Messung, um konstante Ausgangsbedingungen zu erhalten, in einem abnehmenden Wechselfeld entmagnetisiert. Die hiermit verbundene Ummagnetisierungsarbeit erwärmte die Probe. Es erwies sich als notwendig und ausreichend, jeweils 15 min zwischen der Entmagnetisierung und dem eigentlichen Messungsbeginn zu warten, um den Temperaturausgleich zwischen der erhöhten Probentemperatur und der Raumtemperatur herbeizuführen. Die letztere betrug im Durchschnitt 21° C und war auf $\pm 1°$ C konstant.

Das Ellipsoid (Entmagnetisierungsfaktor $N = 0{,}465$) wurde sodann in einem Felde $H_{äu} = 120$ Oe ($H_i = 23{,}5$ Oe) auf (209 ± 2) Gß aufmagnetisiert. Nach 5 sec wurde das angelegte Feld abgeschaltet. Die scheinbare Remanenz betrug dann 32 Gß. Die nach Abschalten des Feldes H auftretende zeitliche Änderung der Magnetisierung wurde gemessen. In Fig. 1 ist die relative Magnetisierungsänderung als Funktion von $\ln t$ aufgetragen worden (1. Kurvenzug). Die Darstellung ergibt in guter Näherung eine Gerade. Nach 15 min wurde ein weiteres Feld $\Delta H_{äu} = 9{,}05$ Oe definierter Dauer (0,433 sec) auf die Probe gegeben. Der Kurvenzug 2 von Fig. 1 zeigt den anschließenden weiteren Verlauf der Nachwirkung. Wenn man die beiden erhaltenen Nachwirkungsgeraden auf die Zeit $t = 15$ min extrapoliert, erhält man einen Magnetisierungssprung ΔI, den wir als Summe der Magnetisierungsänderung durch $+\Delta H$, Nachwirkung und $-\Delta H$ auffassen müssen.

Dieselbe Messung wurde mit verschiedenen Feldstärken ΔH durchgeführt, wobei die Dauer von ΔH immer konstant gehalten wurde.

In Fig. 2 haben wir ΔI als Funktion von ΔH aufgetragen. Die Zeitdifferenz zwischen dem Abschalten von H und dem Einschalten von ΔH betrug hier 15 min (Kurve 2). Für die Zeitdifferenz von 30 sec erhalten wir die Kurve 1 und für 20 Std entsprechend die Kurve 3.

Die Kurven 1 und 2 stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit in ihrem Verlauf überein, wie wir sehen können, wenn wir die Abszisse der Kurven so transformieren, daß sie zur Deckung kommen. Für alle Zeitdifferenzen, die zwischen denen der Kurve 1 und 2 liegen, gilt dasselbe. Die Kurve 3 dagegen zeigt einen etwas abweichenden Verlauf.

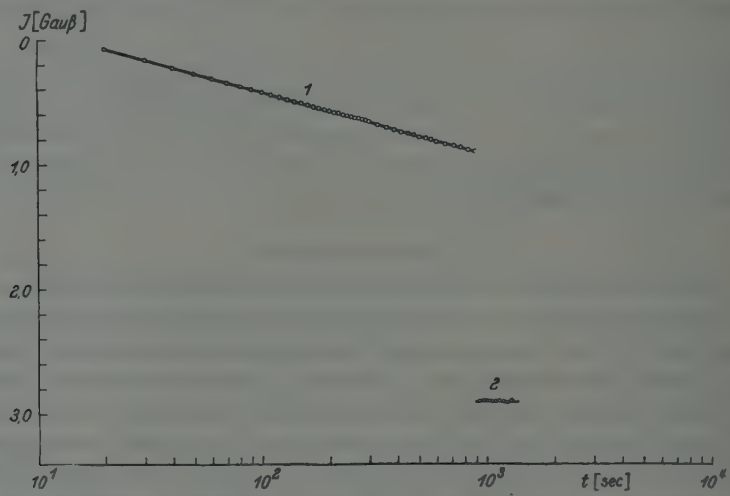


Fig. 1. Die Nachwirkung des Ellipsoides ($N = 0{,}465$). Nach 15 min wurde ein weiteres Feld $\Delta H_{\text{äu}} = 9{,}05$ Oe mit einer Dauer von 0,433 sec auf die Probe gegeben (2. Kurvenzug).

Ganz analog können wir auch durch Transformation der Ordinaten der Kurven diese in ihrem linearen Teil zur Deckung bringen. Die hierzu notwendige Ordinatenverschiebung ist identisch mit der Nachwirkung zwischen den beiden als Parameter benutzten Zeitdifferenzen, also z. B. mit der Nachwirkung zwischen 30 sec und 15 min (Fig. 1).

Wir haben dann die Dauer von ΔH variiert. Die so gewonnene Kurvenschar zeigt die Fig. 4. Willkürlich wurden die Messungen für eine Zeitdifferenz H bis ΔH von 30 sec durchgeführt. Aus dieser Darstellung können wir ersehen, daß die Anstiege der einzelnen Kurven von einer bestimmten Feldstärke an, die wir mit H_k bezeichnen wollen, genau übereinstimmen.

Tragen wir nun, wie es in Fig. 5 geschehen ist, die Differenz der Magnetisierung der verschiedenen Kurven für $\Delta H > H_k$ als Funktion des Logarithmus der Dauer von ΔH auf, so erhalten wir eine Kurve, deren Verlauf dem der Nachwirkung dieser Probe entspricht, und deren Anstieg mit dem des Kurvenzuges 1 der Fig. 1 übereinstimmt.

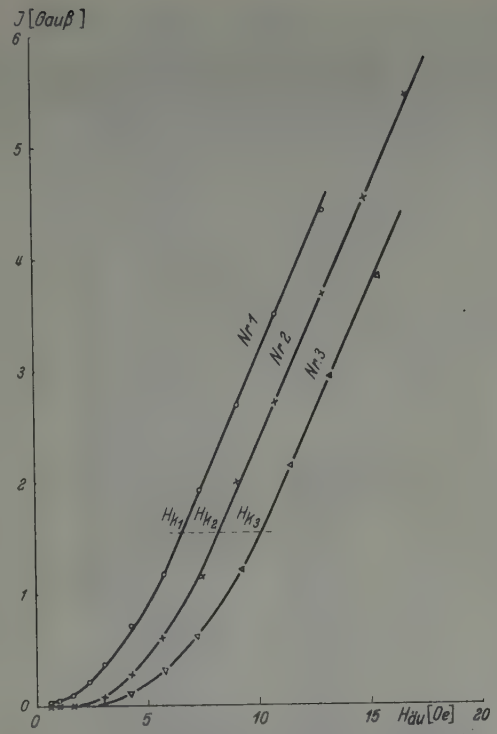


Fig. 2. Der irreversible Magnetisierungsverlauf als Funktion des äußeren Feldes für das Ellipsoid $N = 0{,}465$. Die Zeitdifferenz zwischen dem Abschalten von H und dem Einschalten von ΔH betrug 30 sec (—o—o—) bzw. 15 min (—+—+—) bzw. 20 Std (—△—△—).

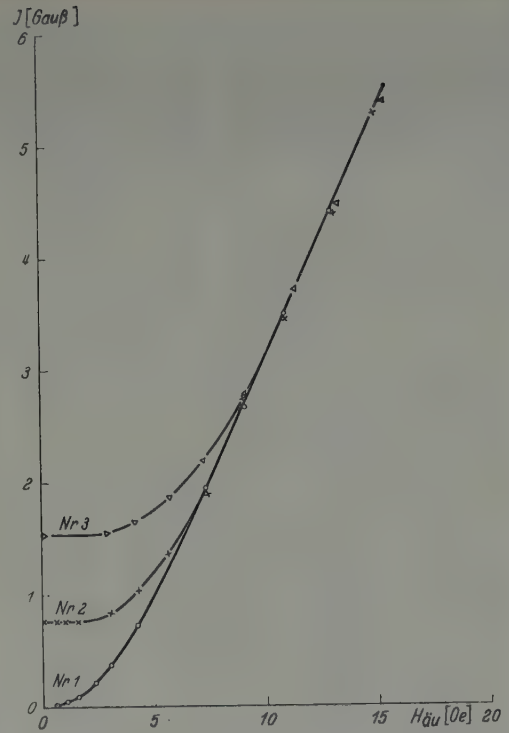


Fig. 3. Die Ordinatentransformation der Kurven von Fig. 2, um sie in ihrem linearen Teil zur Deckung zu bringen. Die Ordinatenverschiebung entspricht der Nachwirkung zwischen den angegebenen Zeiten.

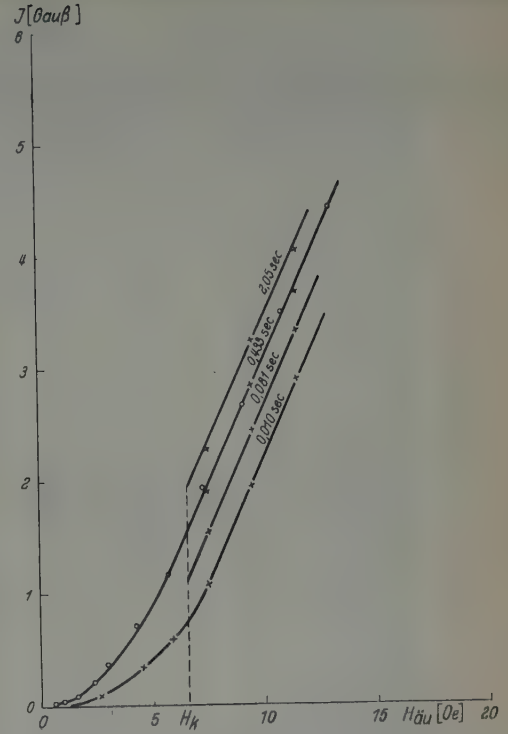


Fig. 4. Die irreversible Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes ΔH mit der Dauer des äußeren Feldes als Parameter und einer Zeitdifferenz H bis ΔH von 30 sec. ΔH ist größer als H_k.

Die Parallelverschiebung der Kurven Fig. 4 ist demnach durch die Nachwirkung hervorgerufen worden. Ihr Anstieg für $\Delta H > H_k$ ist, wie wir noch im folgenden Abschnitt erläutern werden, durch den Verlauf der Magnetisierungskurve gegeben. Der Kurvenverlauf für den Bereich $\Delta H < H_k$ wird erklärlich, wenn wir annehmen, daß in diesem Bereich die Magnetisierungsänderungen ΔI irreversible Änderungen nur auf Grund der Nachwirkung sind, daß also für den Fall einer gegen Null gehenden Zeit zwischen dem Ein- und Abschalten von ΔH (wenn wir das Problem der Eindringzeit einmal als nicht gegeben betrachten wollen) keine irreversiblen Magnetisierungsänderungen auftreten. Die Berechtigung für diese Annahme wird durch die Ausführungen des nächsten Abschnitts deutlich werden.

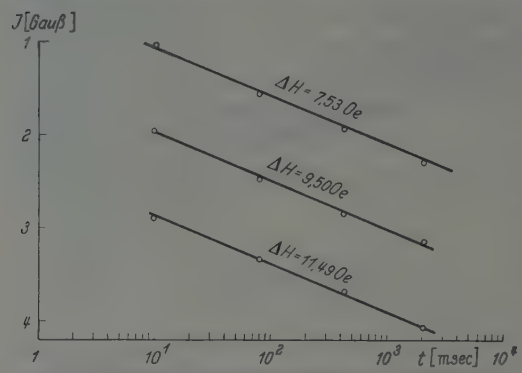


Fig. 5. Die irreversible Magnetisierungsänderung als Funktion des Logarithmus der Dauer von ΔH für $\Delta H > H_k$. Der Anstieg stimmt mit dem des Kurvenzuges 1 der Fig. 1 überein.

Die den Feldstärkebereich der reversiblen Vorgänge abgrenzende kritische Feldstärke H_k wächst, wie wir aus Fig. 2 entnehmen können, mit zunehmender Zeit zwischen H und ΔH.

Fassen wir die bisher gewonnenen Ergebnisse zu einem anschaulich-ursächlichen Modell zusammen, so erhalten wir die Fig. 6.

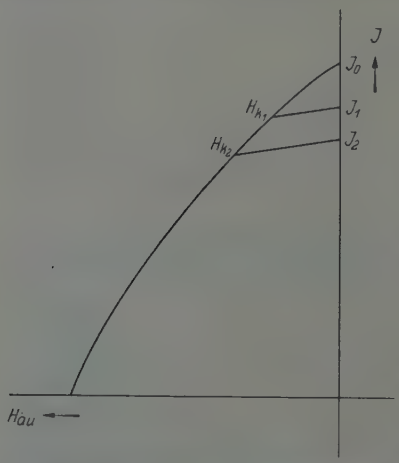


Fig. 6. Das Anwachsen der den Feldstärkenbereich der reversiblen Vorgänge abgrenzenden kritischen Feldstärke H_k.

Nach Abschalten des Feldes H gelangen wir zum Remanenzpunkt I_0 und von dort durch die Nachwirkung entlang der Ordinate zu I_1 bzw. I_2, je nachdem, ob die Zeit nach dem Abschalten 30 sec oder 900 sec beträgt. H_k stellt die jeweils kritische Feldstärke dar, bis zu welcher die Magnetisierungsvorgänge nur reversibel verlaufen, wenn wir von den irreversiblen Anteilen absehen, die durch die Nachwirkung bedingt sind. Die durch die Nachwirkung hervorgerufenen irreversiblen Anteile wachsen mit zunehmender Größe von

ΔH bei konstanter Dauer von ΔH, bis ΔH den Wert von H_k erreicht. Von H_k an ist die Nachwirkung konstant, d.h. unabhängig von der Größe von ΔH, sofern die differentielle irreversible Suszeptibilität noch als unabhängig von ΔH angesehen werden kann. Das Anwachsen von H_k muß man so auffassen, als werden die irreversiblen Anteile der Magnetisierung durch die Nachwirkung bereits vorweggenommen.

4. Quantitative Beziehung der Grenzfeldstärke zu den Nachwirkungsgrößen.

Wenden wir die oben beschriebene Methode auf Proben mit verschiedenen Entmagnetisierungsfaktoren an, so bleiben die qualitativen Beziehungen erhalten, solange die Magnetisierung in der Probe als homogen angesehen werden kann.

Bei der Aufmagnetisierung der Proben mit verschiedenen Entmagnetisierungsfaktoren wurde darauf geachtet, daß ihre Magnetisierung immer 209 Gß betrug.

Betrachten wir noch einmal Fig. 2. Wir können diese Darstellung so verstehen, daß die Nachwirkung für alle Zeitdifferenzen zwischen H und ΔH dieselbe ist, daß also durch die Vergrößerung von H_k der einer Feldstärke $H_{k1} - H_{k2}$ entsprechende Anteil der irreversiblen Magnetisierung verschwunden ist. Wenn wir jetzt den Anstieg des linearen Teiles der Kurven, also den außerhalb H_k, die scheinbare irreversible differentielle Suszeptibilität nennen und mit c' bezeichnen, erhalten wir für die korrespondierende Nachwirkung $\Delta I'$ den folgenden Ausdruck:

$$\Delta I'(N) = c'(H_{k1} - H_{k2}). \tag{3}$$

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Nachwirkung proportional zu $\ln t$ verläuft. Unter Benutzung von (3) folgt daraus, daß sich H_k proportional zu $\ln t$ ändert. Wir erhalten damit den Ausdruck:

$$H_{k1} - H_{k2} = S_v' (\ln t_1 - \ln t_2). \tag{4}$$

Hierin bedeutet S_v' eine Proportionalitätskonstante für die gemessene Probe mit dem Entmagnetisierungsfaktor N.

S_v' gewinnt man unter Benutzung der Formel (4) aus den der Fig. 2 entsprechenden Darstellungen der Ergebnisse für Proben mit verschiedenen Entmagnetisierungsfaktoren. Wir können die Gl. (3) auch in der Form schreiben

$$\Delta I'(N) = c' S_v' (\ln t_1 - \ln t_2). \tag{5}$$

Diese Gleichung gilt für alle Probenformen, d.h., für alle Magnetisierungsfaktoren. Für den Fall $N = 0$ geht sie über in

$$\Delta I = c S_v (\ln t_1 - \ln t_2) \quad \text{für} \quad N = 0, \tag{6}$$

worin c die tatsächliche irreversible differentielle Suszeptibilität und S_v eine Proportionalitätskonstante für $N=0$ bedeutet.

ΔI stellt also die Nachwirkung für den Fall $N=0$ dar. Zwischen c' und c bzw. S_v' und S_v gelten die folgenden Beziehungen: wenn a' die differentielle reversible Suszeptibilität bezogen auf das äußere Feld bedeutet, dann ergibt sich als totale differentielle Suszeptibilität bezogen auf das äußere Feld

$$a' + c',$$

da c' die Summe aus der totalen differentiellen Suszeptibilität und $-a'$ ist und man die Magnetisierungsänderung, die durch das Abschalten von ΔH hervorgerufen wird, in unserer Messung als reversibel ansehen kann. Sind a bzw. c die entsprechenden Suszeptibilitäten bezogen auf das innere Feld, so ergibt sich

$$a' + c' = \frac{a+c}{1+(a+c)N} \tag{7}$$

und

$$a' = \frac{a}{1+aN}. \tag{8}$$

Daraus folgt für c'

$$c' = \frac{a+c}{1+(a+c)N} - \frac{a}{1+aN}. \tag{9}$$

Damit erhalten wir für $\Delta I'$

$$\Delta I' = \left\{\frac{a+c}{1+(a+c)N} - \frac{a}{1+aN}\right\} S_v' (\ln t_1 - \ln t_2).$$

Aus dem Zusammenhang von S_v und H_k ergibt sich, daß die im Gebiet von S_v, d.h. unter H_k sich abspielenden Magnetisierungsvorgänge reversibler Natur sind, so daß wir für S_v die Beziehung erhalten

$$S_v = S_v' - N S_v a$$

oder

$$\left.\begin{aligned} S_v' &= S_v + N S_v a \\ &= S_v(1+aN) \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

damit ergibt sich für $\Delta I'$

$$\begin{aligned} \Delta I' &= \left\{\frac{a+c}{1+(a+c)N} - \frac{a}{1+aN}\right\} S_v(1+aN)(\ln t_1 - \ln t_2) \\ &= S_v \frac{c}{1+(a+c)N} (\ln t_1 - \ln t_2). \end{aligned} \tag{11}$$

Diese Gleichung stimmt mit der von R. STREET, J. C. WOOLLEY und P. B. SMITH [7] für die Nachwirkung angegebenen Formel überein.

Dasselbe gilt für die von J. C. BARBIER [1] aufgestellten Beziehungen.

Die Methoden, die zur Aufstellung der Gleichungen geführt haben, sind indessen jeweils anders gewesen.

Die Gl. (10) erlaubt es, S_v zu bestimmen, indem man S_v' als Funktion von N darstellt und die erhaltene Gerade auf $N = 0$ extrapoliert (Fig. 7). Ihr Anstieg ist gegeben als $\operatorname{tg} \alpha = a S_v$. Die hieraus bestimmte differentielle reversible Suszeptibilität a stimmt mit der direkt gemessenenen gut überein. Dies kann als Beweis für die in Abschnitt 3 gegebene hypothetische Erklärung der ausschließlich reversiblen Vorgänge bis H_k angesehen werden.

Für Proben, deren Entmagnetisierungsfaktor sehr groß ist und deren Form von der ellipsoidischen Form abweicht, so daß die Magnetisierung Inhomogenitäten aufweist, ergeben sich Abweichungen von den oben beschriebenen Ergebnissen. Die Darstellung ΔI als Funktion von ΔH (Fig. 8) zeigt für die Zeitdifferenz 15 min zwischen H und ΔH neben dem zu erwartenden linearen Teil für Feldstärken $\Delta H > H_k$ mit zunehmenden ΔH nach einer unstetigen Änderung des Anstiegs einen zweiten linearen Teil, dessen Anstieg größer als der des ersten und der mit dem Anstieg des linearen Teiles für 30 sec übereinstimmt. Benutzt man den zweiten linearen Teil der Kurve für 15 min, um analog Fig. 3 die Nachwirkung zu bestimmen, so ergibt sich eine Übereinstimmung der so bestimmten Nachwirkung mit der direkt gemessenen. Benutzt man die dem Anfang des ersten linearen Teiles korrespondierende Feldstärke als H_k für 15 min zur Bestimmung von S_v', so erhält man den zu erwartenden Wert. Wir können daraus folgern, daß die Grenze H_k für irreversible und reversible Magnetisierungsvorgänge sowohl bei 30 sec als auch bei 15 min streng erhalten bleibt, daß jedoch für 15 min außerhalb H_k eine Erscheinung auftritt, die einer teilweisen Vorausnahme irreversibler Vorgänge, ähnlich H_k, gleicht. Mit anderen Worten: Bei einer derartigen Probe ist die Nachwirkungskonstante S_v, die durch Messung der irreversiblen differentiellen Suszeptibilität c und der Nachwirkung bestimmt wird, größer als die, die sich aus einer normalen Probe ohne Formeffekt herleitet.

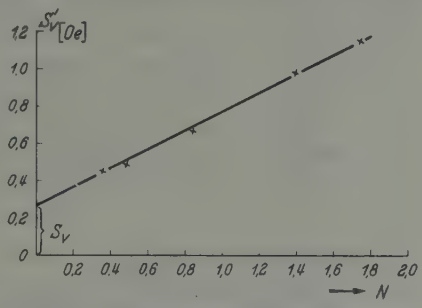


Fig. 7. Die Abhängigkeit von S_v' vom Entmagnetisierungsfaktor. Der Tangens des Anstiegs der Geraden is durch $a S_v$ gegeben. Die hieraus bestimmte differentielle reversible Suszeptibilität a beträgt 1,88; die direkt gemessene 1,90.

Mit den oben entwickelten Vorstellungen von den Änderungen der Magnetisierungskurve durch die Nachwirkung lassen sich die Erscheinungen, die von Street und Woolley [6] als zeitliche Verminderung der Permeabilität beobachtet wurden, eindeutig erklären. Die Krümmung der Kurve der Mangnetisierungsänderung als Funktion der Zeit

zwischen H und ΔH für kleinere Werte von ΔH (Fig. 1 und 2 von der Arbeit von STREET und WOOLLEY [6]) wird erklärlich, wenn man annimmt, daß ΔH bei dieser Messung noch unter H_k bleibt. Die Geraden bei großem ΔH (Fig. 4 von [6]) dagegen ergeben sich, wenn ΔH über H_k liegt.

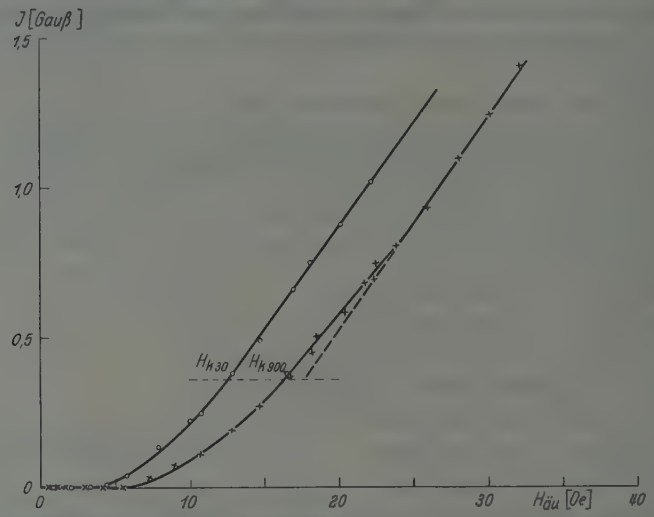


Fig. 8. Die zeitliche Abweichung der den Feldstärkebereich der reversiblen Vorgänge abgrenzenden kritischen Feldstärke H_k bei derjenigen Probe, deren Entmagnetisierungsfaktor sehr groß ist ($N = 1{,}73$) und deren Form von der ellipsoidischen abweicht.

5. Das Nachwirkungsfeld.

Den die reversiblen Vorgänge umfassenden Feldstärkebereich, der durch die kritische Feldstärke H_k begrenzt ist, können wir auch als fiktives Feld im NÉELschen Sinne ansehen, dessen Maximum sich in positiver oder negativer Richtung zeitlich verändert. Mit Gl. (1) erhält man danach

$$S_v(Q + \ln t) = H_k \quad \text{für} \quad N = 0. \tag{12}$$

Für den Fall, daß N verschieden von Null ist, muß S_v durch S_v' ersetzt werden. Die Gleichung können wir zur Berechnung von Q benutzen. Wir erhalten dann für die ellipsoidische Probe mit $N = 0{,}465$

$$0{,}49\,(Q + \ln 30) = 6{,}6.$$

Daraus ergibt sich für Q der Wert 10.

Zum Vergleich ziehen wir die Fig. 12 der BARBIERschen Arbeit [1] heran. Wir entnehmen hieraus, daß ΔH für die betreffende Zeit mit 17 S_v schon die kritische Feldstärke überschreitet, womit wir nach Gl. (12) folgenden Ansatz erhalten:

$$17\,S_v = S_v\,(Q + \ln t).$$

Hieraus ergibt sich für Q ein Wert von 10 bis 11.

Néel hat auf Grund seiner theoretischen Untersuchungen vorausgesagt, daß Q für alle ferromagnetischen Substanzen in der Größenordnung 50 liegt. Wie die oben abgeleiteten numerischen Beziehungen zeigen, ist es, solange man die kritische Feldstärke dem Néelschen Nachwirkungsfeld gleichsetzt, unmöglich, daß Q einen Wert von der Größenordnung 50 annimmt.

6. Kurzzeitmessung.

Es ist für die Kenntnis der Nachwirkungserscheinungen ferromagnetischer Materialien ebenso interessant wie bedeutsam, diese über einen großen Zeitraum hinweg zu untersuchen und insbesondere ihr Verhalten bei extremen Zeiten, d. h. relativ kurzen und langen Zeiten, zu erforschen. Am Beispiel der Fig. 2 können wir erkennen, daß der zwischen 30 sec und 15 min gegebene logarithmische Verlauf für die Zeitspanne von 15 min bis 20 Std nicht mehr streng gegeben ist, und zwar ist die Magnetisierungsänderung auf Grund der Nachwirkung kleiner als der zu erwartende Wert.

Messungen, sehr kurze Zeit nach der die Nachwirkung auslösenden Feldänderung, ermöglichen es, die Gesamtnachwirkung festzustellen und zugleich damit den Nachwirkungsverlauf für extrem kurze Zeiten zu erkennen.

Die in dem vorhergehenden Abschnitt entwickelte Meßmethode erlaubt es nun, diesem Problem bzw. dem Verlauf der Nachwirkung für sehr kurze Zeiten nach der Feldänderung näherzutreten, das sich einer Untersuchung mit den herkömmlichen Methoden als nicht zugänglich erwiesen hat.

Wie man sieht, verliert die mathematische Formulierung des Nachwirkungsverlaufes für Werte von t, die gegen Null gehen, ihren physikalischen Sinn.

Néel hat in seiner theoretischen Arbeit [3] bereits bemerkt, daß die Größe S_v für kurze Zeiten nicht unabhängig von t ist, sondern mit abnehmenden Werten von t zunimmt.

Unter Benutzung der bisherigen Ergebnisse kann man den Nachwirkungsverlauf für sehr kurze Zeiten folgendermaßen untersuchen: Wir hatten in Abschnitt 3 gesehen, daß die Parallelität der Kurven der Fig. 4 durch die Nachwirkung bedingt ist. In dieser Darstellung war ΔI als Funktion von ΔH mit der Dauer von ΔH als Parameter aufgetragen worden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Nachwirkungsverlauf für sehr kurze Zeiten zu untersuchen, wenn eine Apparatur vorhanden ist, die einmalige kurze Feldimpulse ($\Delta H > H_k$) rechteckiger Form und definierter variabler Dauer hervorbringen kann. Die Nachwirkung läßt sich dann, wie man sieht, aus der Parallelverschiebung der Kurven

entnehmen. Eine derartige Apparatur errichteten wir uns durch zwei bzw. drei Vektormesser, Thyratron und Relais.

Die bisher kürzesten Zeiten des Nachwirkungsverlaufes waren bisher von J. C. BARBIER [*1*] untersucht worden, sie ergeben eine Bestätigung des logarithmischen Gesetzes bis 0,025 sec.

Wir haben diese Untersuchungen mit der beschriebenen Methode auf eine Zeit von 1 msec erweitert. Auch hier konnte noch keine Abweichung vom logarithmischen Verlauf der Nachwirkung beobachtet werden (Fig. 9).

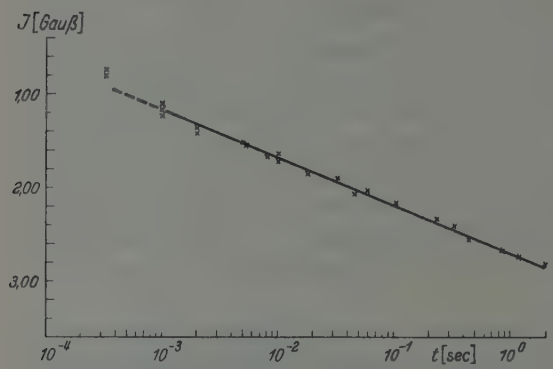


Fig. 9. Die irreversible Magnetisierungsänderung als Funktion der Dauer des äußeren Feldes $\Delta H = 10{,}55$ Oe bei einer Zeit von 5 min zwischen H und ΔH. Ellipsoidische Probe ($N = 0{,}465$).

Der Anstieg der Darstellung $\Delta I = f(\Delta H)$ für eine Zeit von 5 min zwischen ΔH und H stimmt mit dem der gemessenen Nachwirkung von 30 sec bis 15 min überein. Nun stellt aber, wie bereits erwähnt, die Ordinate $H_k = 6{,}6$ Oe der Fig. 4 die Gesamtnachwirkung der Probe (Ellipsoid $N = 0{,}465$) von 0 bis 0,433 sec dar. Sie beträgt 1,55 Gß, d.h., bei einer strengen Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes entspräche diese Magnetisierung einem Nachwirkungsbeginn bei $0{,}4 \sim 0{,}5$ msec.

Vergleicht man diese Zeit mit der errechneten Zeit für die Eindringzeit des äußeren Feldes, d.h. mit der Zeit des inneren Feldaufbaues, so zeigt sich, daß die beiden Zeiten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Es läßt sich somit vermuten, daß ein Zusammenhang zwischen der Eindringzeit und dem Nachwirkungsverlauf für sehr kurze Zeiten nach der Feldänderung besteht, der so zu deuten ist, daß der Nachwirkungsverlauf, der an sich streng logarithmisch ist, eine scheinbare Abweichung von diesem Gesetz dadurch erfährt, daß die ihn auslösende Magnetisierungsänderung selbst eine Funktion der Zeit ist, die für sehr kurze Zeiten einen Einfluß auf den scheinbaren Verlauf der Nachwirkung nimmt.

7. Das Nachwirkungsverhalten unterhalb der kritischen Feldstärke H_k.

Nachdem wir uns eingehend mit der Nachwirkung außerhalb der kritischen Feldstärke beschäftigt und deren Gesetzmäßigkeiten aufgestellt haben, wollen wir jetzt dasselbe für die Nachwirkung unterhalb

der kritischen Feldstärke H_k versuchen. Kommen wir zu diesem Zwecke noch einmal auf die Fig. 2 zurück.

Wie wir bereits gesehen hatten, stimmt der Nachwirkungsverlauf in Abhängigkeit von der Feldstärke ΔH für die Zeiten von 30 sec bis 900 sec zwischen H und ΔH überein. Mit anderen Worten, wir erhalten im Zeitbereich von 30 bis 900 sec, wenn wir von der entsprechenden kritischen Feldstärke H_k beispielsweise 1 Oe abziehen, jeweils denselben Betrag für die Nachwirkung. Diese Tatsache wollen wir nun an Hand des Modells der Fig. 10 näher erläutern. Geben wir uns zum Zeitpunkt t ein ΔH auf die Probe, das kleiner ist als H_k, so wird dadurch der absolute Wert von H_k im Punkt t um den Betrag ΔH vermindert. Erinnern wir uns an die Ausführungen der vorherigen Abschnitte über den zeitlichen Zusammenhang von Nachwirkung und H_k, so folgt hieraus, daß wir in diesem Falle eine Nachwirkung zu erwarten haben, die einer kritischen Feldstärke H_k entspricht, die gleich $H_k - \Delta H$ ist. Wie wir aus der Fig. 10 ersehen können, entspricht dies dem Punkt t_1. Wir können dies so auffassen, als sei durch das zusätzliche ΔH im Punkt t die Nachwirkung zeitlich um den Betrag $t - t_1$ zurücktransformiert, so daß wir also einen Nachwirkungsverlauf erhalten, der dem Zeitpunkt t_1 entspricht. Damit erhalten wir für den Zusammenhang von ΔH, S_v und t folgende Beziehungen

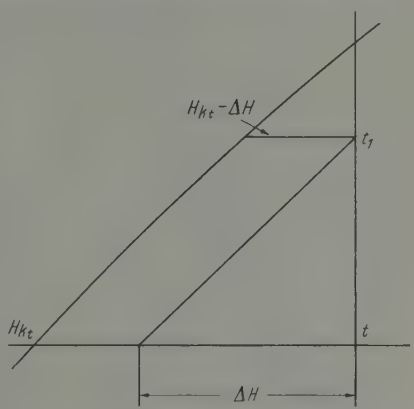


Fig. 10. Modellvorstellung für das Nachwirkungsverhalten unterhalb der kritischen Feldstärke H_k.

$$\Delta H = S_v(\ln t - \ln t_1); \tag{13}$$

daraus folgt

$$\ln \frac{t}{t_1} = \frac{\Delta H}{S_v}, \tag{14}$$

$$t_1 = t\, e^{\frac{-\Delta H}{S_v}}. \tag{15}$$

Wenn nun die Dauer von ΔH t' beträgt, so ergibt sich für die Nachwirkung

$$\Delta I = c\, S_v \{\ln(t_1 + t) - \ln t_1\}; \tag{16}$$

daraus folgt

$$\Delta I = C\, S_v \left\{\ln\left(t\, e^{\frac{-\Delta H}{S_v}} + t\right) - \ln t\, e^{\frac{-\Delta H}{S_v}}\right\}$$

und

$$\Delta I = C\, S_v \ln\left(1 + \frac{t'}{t}\, e^{\frac{\Delta H}{S_v}}\right). \tag{17}$$

In der vorstehenden Formel müssen c bzw. S_v durch c' bzw. S'_v sowie das innere Feld ΔH durch das äußere Feld ΔH ersetzt werden für den Fall, daß der Entmagnetisierungsfaktor von Null verschieden ist.

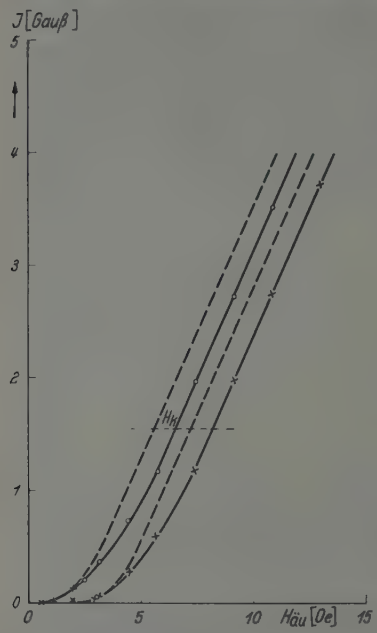


Fig. 11. Vergleich der Formel (17) mit den experimentellen Ergebnissen. ——— Theoretischer Verlauf; —o—o— experimenteller Verlauf bei 30 sec; —+—+— experimenteller Verlauf bei 15 min.

L. NÉEL hat in seiner theoretischen Arbeit [3] dargelegt, daß die Wirksamkeit eines Feldes von seiner Dauer abhängig ist und eine Formel angegeben, die den Zusammenhang zwischen dem tatsächlich wirksamen Feld H_e und dem gemessenen Feld H in Abhängigkeit von der Dauer von H angibt.

Sie lautet:

$$H_e = S_v\left(Q + \ln\int_0^t e^{\frac{H}{S_v}}\,dt\right). \qquad (18)$$

Aus dieser Formel folgt, wie wir sogleich ableiten werden, die Gesetzmäßigkeit für den Nachwirkungsverlauf unterhalb des kritischen Feldes H_k. Bedeuten nun H ein großes Feld (groß im Verhältnis zum folgenden Felde ΔH, das dem auf 209 Gß magnetisierenden Feld der vorherigen Abschnitte entspricht) und ΔH ein nach einer definierten Zeit gegebenes kleines Feld, so erhalten wir als fiktives Feld

$$H_f = S_v\left\{Q + \ln\left(t\,e^{\frac{H}{S_v}} + t'\,e^{\frac{H+\Delta H}{S_v}}\right)\right\}.$$

Aus dieser Formel kann man die irreversible Magnetisierungsänderung durch die Nachwirkung als Folge von ΔH untersuchen. Zu diesem Zwecke müssen wir von dem gesamten sog. fiktiven Feld das fiktive Feld für H abziehen und erhalten damit für die irreversible Magnetisierungsänderung auf Grund von ΔH mit der Dauer t'

$$\Delta I = c\,S_v\left[Q + \ln\left(t\,e^{\frac{H}{S_v}} + t'\,e^{\frac{H+\Delta H}{S_v}}\right) - \left\{Q + \ln\left(t\,e^{\frac{H}{S_v}}\right)\right\}\right].$$

Die Weiterentwicklung dieser Formel führt über

$$\Delta I = c\,S_v\left[\ln\left\{e^{\frac{H}{S_v}}\left(t + t'\,e^{\frac{\Delta H}{S_v}}\right)\right\} - \ln\left(t\,e^{\frac{\Delta H}{S_v}}\right)\right]$$

zu der Form

$$\Delta I = C\,S_v \ln\left(t + \frac{t'}{t}\,e^{\frac{\Delta H}{S_v}}\right).$$

Wie wir sehen, stimmt diese Form mit der von uns aus den experimentellen Ergebnissen entwickelten Formel (17) genau überein. In Fig. 11

haben wir die Darstellung dieser Funktion den bereits bekannten experimentellen Kurven der Fig. 2 für eine ellipsoidische Probe mit folgenden Daten $N = 0{,}465$, $t' = 0{,}433$ sec und $t = 30$ sec bzw. 900 sec gegenübergestellt. Die Betrachtung der Fig. 11 zeigt, daß die experimentellen und theoretischen Kurven in ihrem Verlauf nicht streng übereinstimmen. STREET und WOOLLEY und SMITH [7] haben indessen eine Gültigkeit dieses Gesetzes für kleine Felder (-2 Oe $< \Delta H < +2$ Oe) gefunden.

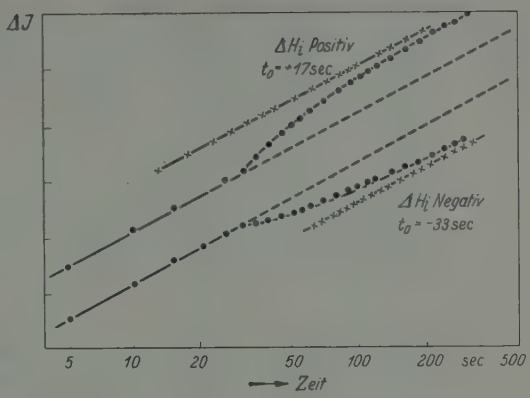


Fig. 12. Einfluß eines kleinen Zusatzfeldes ΔH_i nach einer Zeit von 30 sec zwischen H und ΔH_i. Obere Kurve ΔH_i positiv, untere Kurve ΔH_i negativ. (STREET, WOOLLEY und SMITH [7].)

Die graphische Darstellung der Fig. 7 ihrer Arbeit, die wir als Fig. 12 wiedergegeben haben, können wir als Bestätigung des Ergebnisses ansehen.

Wir erhalten nun, wenn wir bei 30 sec ein kleines positives oder negatives Feld ΔH_i geben, einen gekrümmten Verlauf der folgenden Nachwirkung in logarithmischer Darstellung. Nimmt man aber nun eine Transformation der Zeitkoordinate um den Betrag $t - t_1$ vor, so zeigt sich, daß der Nachwirkungsverlauf jetzt in logarithmischer Darstellung durch eine Gerade gegeben ist, deren Anstieg mit der bis 30 sec übereinstimmt. Trägt man jetzt $\ln t/t_1$ als Funktion des inneren Feldes ΔH_i auf, wie es in Fig. 13 geschehen ist, so erhält man eine Gerade, deren Anstieg durch $1/S_v$ gegeben ist. Daraus ergibt sich die Gültigkeit der Formel (14). Doch muß man hierin als inneres Feld

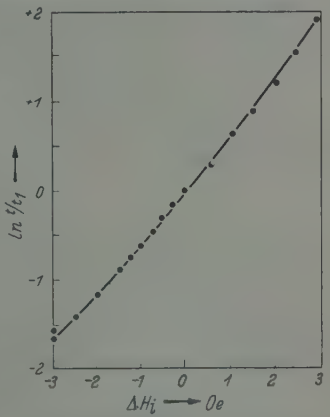


Fig. 13. Experimentelle Kontrolle der Gl. (14). (STREET, WOOLLEY und SMITH [7].)

$$\Delta H_i = \frac{\Delta H_{au}}{1 + aN} \tag{19}$$

annehmen. Wenn man in der Formel (14) das äußere Feld benutzt, muß S_v gegen S_v' ersetzt werden.

Für größere Werte von ΔH indessen ist das Gesetz nicht mehr gültig, wie wir am Beispiel der Fig. 14 sehen können.

Die auf Grund des experimentellen Ergebnisses notwendige Zeittransformation ist wesentlich größer als die, die sich aus der Gl. (14) ergibt.

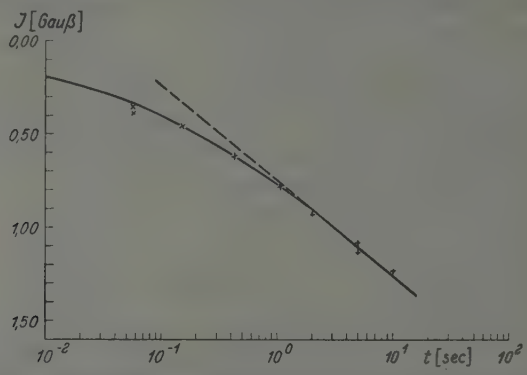


Fig. 14. Irreversible Magnetisierungsänderung durch $\Delta H_{\text{äu}} = 4$ Oe bei einer Zeit von 30 sec zwischen H und ΔH. Ellipsoidische Probe ($N = 0{,}465$). Die Zeittransformation ($t - t_1$) beträgt nach dem Experiment 0,08 sec, nach der Formel (13) 0,01 sec.

Für die möglichen Meßmethoden zur Bestimmung der Nachwirkungskonstanten S_v und die von Nachwirkungsfehlern freie Koerzitivkraftmessung werden Veröffentlichungen bald folgen.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Professor Dr. KUSSMANN für tatkräftige Unterstützung und Förderung der Untersuchungen verpflichtet. Fernerhin gilt mein Dank allen Laborangehörigen, insbesondere Herrn H. D. HAHLBOHM für die Hilfsbereitschaft.

Literatur.

[1] BARBIER, J. C.: Thèse Grenoble 1953. — [2] NÉEL, L.: J. Phys. Radium **12**, 339 (1951). — [3] NÉEL, L.: J. Phys. Radium **11**, 49 (1950). — [4] STEINHAUS u. KUSSMANN: Phys. Z. **40**, 266 (1939). — [5] STREET, R., and J. C. WOOLLEY: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 562 (1949). — [6] STREET, R., and J. C. WOOLLEY: Proc. Phys. Soc. Lond. B **63**, 509 (1950). — [7] STREET, R., J. C. WOOLLEY and P. S. SMITH: Proc. Phys. Soc. Lond. B **65**, 679 (1952).

Professor OSAMA YAMADA, Universität Nagoya, Japan,
zur Zeit Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Berlin-Charlottenburg.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND 3. HEFT
MIT 37 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 1. OKTOBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 24 40.

Inhalt.

Seite

MENZEL, E., W. STÖSSEL und M. OTTER, Einkristalle mit reiner Oberfläche. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1955) 241

MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juni 1955) 245

DZIERGWA, H., und H. PANKE, Gelbe Lumineszenz durch Titan in fluoridhaltigem Magnesiumsilikat. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1955) 259

JUST, K., HERTZscher Dipol im expandierenden Raum. (Eingegangen am 20. Juni 1955) 266

FALK, G., und A. MANN, Zum Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Juni 1955) . 277

FALK, G., Zur Quantenmechanik des Mehrkörperproblems. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Juni 1955) 297

LOHFF, J., und H. RAETHER, Die Elektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 310

NOSSEK, R., Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juli 1955) 321

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I. Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipe. (Eingegangen am 14. Juli 1955) 334

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. II. Die Prinzipien der klassischen Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle. (Eingegangen am 14. Juli 1955) . 347

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 241—244 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen.

Einkristalle mit reiner Oberfläche.

Von

E. Menzel, W. Stössel und M. Otter.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. Juni 1955.)

Es wird eine Methode beschrieben, Metallkristalle guter Qualität im Hochvakuum durch Erstarren auf einem ebenen Träger herzustellen; sie besitzen Kugelform. Verunreinigungen der Oberfläche werden beim Erstarren meist vor der Phasengrenze hergetrieben; so entstehen sehr reine Oberflächen, die sich gut für weitere Untersuchungen eignen.

Bei Versuchen über das Verhalten von Festkörperoberflächen sind zwei Forderungen an das Ausgangsmaterial zu stellen: Der Festkörper muß einen definierten Bau besitzen und seine Oberfläche muß glatt und sauber sein. Man wird also etwa für Anlaufversuche, für die Messung optischer Konstanten oder für die Elektronenbeugung in Reflexion Einkristalle guter Qualität verwenden, bei denen auch die Oberfläche kristallographisch nicht verdorben ist; eine mechanische Formgebung der Oberflächen ist demnach — wenigstens bei Metallen — ausgeschlossen. Die Glättung und Säuberung der Oberflächen erfolgte hier meist durch elektrolytische Politur. Dieses Verfahren erscheint aber nicht unbedenklich, weil die Versuchsflächen dabei mit Wasser und anderen Stoffen in Berührung kommen, deren Einfluß schwer abzuschätzen ist. So beschreibt Raether[1] die Passivierung von elektrolytisch poliertem Kupfer gegen Luft-Sauerstoff. Wesenmeyer und Raether[2] konnten diese Passivierung durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff aufheben. Da das Füllgas die Oberfläche dabei als energiereiches Ion trifft, kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Gas sich in den oberen Schichten des Metalls einlagert.

Wir haben seit einiger Zeit mit einer Kristallpräparation gute Erfahrungen gemacht, bei welcher sich die Oberfläche während des Kristallisierens ausbildet. Sie kann für weitere Untersuchungen so verwendet werden, wie sie von selbst im Hochvakuum entsteht.

Nach diesem Grundsatz lassen sich z. B. Kristalle aus Blei, Kupfer, Silber und Gold auf strombeheizten Wolfram- oder Molybdänbändern herstellen; diese Metalle legieren sich nicht mit dem Trägermaterial.

[1] Raether, H.: Métaux et Corros. **24**, 145 (1949); **25**, 1 (1950).
[2] Wesenmeyer, H., u. H. Raether: Naturwiss. **39**, 398 (1952).

Das Trägerband wird zwischen wassergekühlten Kupferelektroden eingespannt. Darauf wird das möglichst reine Ausgangsmaterial im Hochvakuum weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt; Kupfer und Gold spreiten dabei fast über das ganze Band. Durch diese Vakuumschmelze wird das Metall von den letzten flüchtigen Verunreinigungen befreit und verliert gelöstes Gas; gleichzeitig wirkt das Trägermaterial in manchen Fällen als Reduktionsmittel. Beim Abkühlen bildet die Schmelze einen Tropfen; dieser erstarrt, wenn er etwas unsymmetrisch auf dem Träger

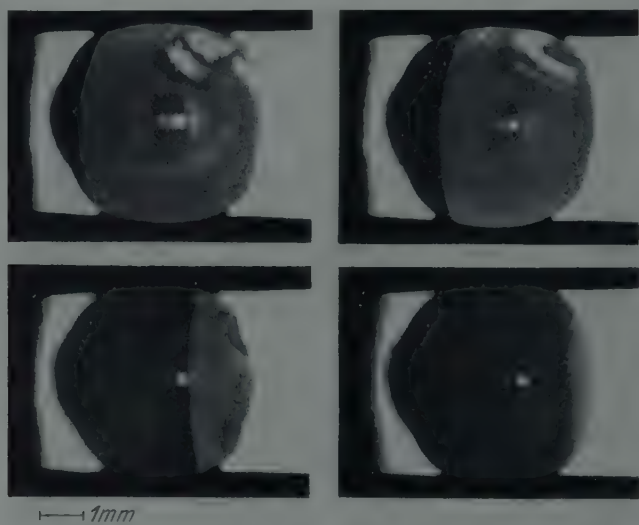


Fig. 1. Erstarrung eines Kupfertropfens auf Wolframband zum Kristall.

liegt[3], von einer Seite her als Halbkugel; diese ist oft völlig einkristallin. Die Kugelform des Kristalls ist für Oberflächenuntersuchungen besonders günstig, denn sie bietet alle kristallographischen Flächen gleichmäßig dar[4].

Die Erstarrung wird meist dadurch merklich, daß die feste Phase im Eigenlicht dunkler erscheint als die flüssige. Etwaige Schlacken, die die Schmelzoberfläche gelegentlich sichtbar verunreinigen, sind bei Cu und Ag in rascher Bewegung; sie werden vor der Phasengrenze hergetrieben und reichern sich in dem zuletzt erstarrten Bereich an. Dadurch wird eine Reinigung der Oberfläche erzielt, die gewisse Beziehungen zum Zonenschmelzen hat. Fig. 1 zeigt die Erstarrung einer Kupferprobe in mehreren Phasen. Das Kupfer ist im Eigenlicht grün.

[3] Menzel, E.: Optik **10**, 407 (1953).

[4] Kossel, W.: Ann. Phys. **33**, 651 (1938). — Zur Struktur und Materie der Festkörper. Berlin: Springer 1951.

Auf dem hell leuchtenden Wolframband liegt der halbkugelförmige Kupfertropfen; der helle, rechteckige Bereich in seiner Mitte ist das durch Spiegelung am Abdeckfenster und am Kupfer entstandene Bild des Trägerbandes. Im ersten Teilbild zeigt sich links ein kleiner, sichelförmiger erstarrter Bereich. Dieser Bereich dehnt sich in den folgenden Bildern immer weiter aus, bis schließlich nur noch ein schmaler flüssiger Streifen am rechten Rande übrig ist. Einige helle Schlacken rotieren in raschem Wirbel, sie zeigen bei der nötigen Belichtungszeit schon Bewegungsunschärfe. Fig. 2 gibt einen fertigen Kupferkristall auf einem Wolframband wieder; er ist mit Ammoniumpersulfat geätzt, um seinen Einkristallcharakter zu betonen. Der Kristall besitzt eine

Fig. 2. Geätzter Kupferkristall auf Wolframband.

im Bilde erkennbare Bohrung für ein Thermoelement. Kupfer und Gold haften fest an W- und Mo-Trägern, Blei und Silber können dagegen leicht abgehoben werden.

Diese Kristalle liefern bei Elektronenbeugung in Reflexion Diagramme von hohem Kontrast[5]. Hier geben die scharfen KIKUCHI-Linien Auskunft über die gute Kristallqualität. Die LAUE-Reflexe sind durch Brechung[6] der Elektronenstrahlen an der weitgehend glatten Oberfläche in die Länge gezogen.

Lichtoptische Beobachtungen zeigen an der Oberfläche der Kristalle nur sanfte Wellungen. Auf Kupfer bilden sich nur bei schlechtem Vakuum die durch Sauerstoff induzierten Kreisterrassen um die Oktaeder-, Würfel- und Dodekaederpole[7]. Blei- und Silberkristalle zeigen im Hochtemperaturmikroskop schon beim Erstarren um Oktaeder- und Würfelpole abgeplattete Bereiche geringer Ausdehnung; diese Bereiche enthalten Terrassenstufen von wenigen Mikron Höhe. Diese Terrassen haben eine annähernd elliptische Form, ihre große Achse liegt in der Erstarrungsrichtung.

Reine Kupferoberflächen zeigen gegenüber Sauerstoff von geringem Druck ein anderes Korrosionsverhalten[8] als geätzte Oberflächen.

[5] MENZEL-KOPP, CHR., u. E. MENZEL: Z. Naturforsch. **8a**, 499 (1953). -Z. Physik **142**, 245 (1955).

[6] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 54 (1951).

[7] MENZEL, E.: Z. Physik **132**, 508 (1952).

[8] MENZEL, E., u. W. STÖSSEL: Naturwiss. **41**, 302 (1954).

Metallkristalle mit reiner Oberfläche lassen sich auch auf anderen Trägern herstellen. Dafür ist eine Hochfrequenzheizung zweckmäßig. So wird beispielsweise Silber auf einer Graphitunterlage fast immer zur Einkristallvollkugel; diese haftet nicht an der Unterlage und ist deshalb besonders einfach für andere Untersuchungen zu verwenden. Kupferkristalle guter Qualität bilden sich auf Quarzglas, sie zeigen beim Angriff von Sauerstoff[8] fast die gleichen Erscheinungen wie die auf Wolfram hergestellten Kristalle. Den dabei verwendeten Glühsender verdanken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Herrn Professor Dr. W. Kossel danken wir für sein freundliches Interesse.

Dr. E. Menzel, W. Stössel und M. Otter, Tübingen,
Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 245—258 (1955)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen.

Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur.

Von

CHR. MENZEL-KOPP und E. MENZEL.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. Juni 1955.)

Es wird der Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung bei Reflexion und Durchstrahlung untersucht. Dabei bewährt sich ein neues Verfahren zur Herstellung von Einkristallen mit sehr reiner Oberfläche. Eine Störung des Elektronenstrahls durch das Magnetfeld der Präparatheizung wird durch die Anwendung alternierender Heiz- und Beobachtungsperioden ausgeschaltet.

Bei steigender Temperatur vermindern die Wärmeschwingungen der Atome den Kontrast der Reflexe, beginnend bei denen mit hoher Indizierung. Daraus wird auf den Zusammenhang von Atomamplitude und Temperatur geschlossen. Im Durchstrahlungsversuch, wo sich das Kristallinnere geltend macht, sind die Atome annähernd durch ein lineares Kraftgesetz an ihre Ruhelage gebunden. Im Reflexionsversuch bestimmt die Kristalloberfläche das Geschehen, hier unterliegen die Atome einer Bindungskraft, die mit der Amplitude weniger als linear anwächst.

I. Einführung.

Das Verhalten eines Realkristalls wird bekanntlich auf Baufehler im Gitter zurückgeführt. In deren Nähe sind — abgesehen von Spannungszuständen — Zahl und Anordnung der Nachbarn für einen Gitterbaustein nicht die gleichen wie im idealen Gitter. Ein entscheidender Baufehler in diesem Sinne ist auch die Oberfläche eines Kristalls, denn jedem Baustein an der Oberfläche fehlt fast die Hälfte der Nachbarn. Die Oberfläche ist andererseits dem Experiment unmittelbar zugänglich. Deshalb versprechen die Beobachtungen von temperaturbedingten Veränderungen an der Oberfläche neben ihrem selbständigen Interesse auch einen Hinweis auf die Bindungskräfte in der Nähe von Gitterstörungen. So wurde aus Umwandlungen der Oberflächengestalt von Metall-Einkristallen auf die Aktivierungswärme der Oberflächendiffusion geschlossen und ihre empfindliche Abhängigkeit von adsorbierten Gasen aufgezeigt[1,2].

Ein anderes Hilfsmittel zur Untersuchung von Oberflächen ist die Elektronenbeugung in Reflexion. Bei Elektronen von 50 kV erhält man das Diagramm der kohärenten LAUE-Punkte nur bei einem die

[1] MÜLLER, E. W.: Z. Physik **126**, 642 (1949).
[2] MENZEL, E.: Z. Physik **132**, 508 (1952).

Oberfläche fast streifenden Einschuß. Daneben ist von Durchstrahlungsversuchen — etwa an Glimmer — bekannt, daß Elektronen dieser Geschwindigkeit keine LAUE-Punkte mehr liefern, wenn die Folien dicker sind als 2000 Å. Aus diesen beiden Tatsachen ist zu erwarten, daß Elektronen nur wenige Atomlagen tief unter die Oberfläche gedrungen sind, wenn sie im Reflexionsversuch noch LAUE-Punkte liefern. Nach RAETHER[3] ist bei den im weiteren beschriebenen Verhältnissen mit einer Eindringtiefe der Elektronen von etwa 15 Å zu rechnen. Nach Erfahrungen mit Röntgenstrahlen[4] wäre vielleicht bei ungestörtem Kristallmaterial eine größere Eindringtiefe möglich, sobald die Elektronen in einen Totalreflexionsbereich des Kristalls einfallen. Eine Abschätzung dieser Verhältnisse auf Grund der dynamischen Theorie liegt noch nicht vor.

Die Elektronenbeugung im streifenden Einschuß ist wegen ihrer Eignung zu Oberflächenuntersuchungen sehr empfindlich gegen Verunreinigungen der Oberfläche. Ein geeignetes Präparat hat deshalb neben seiner guten Kristallqualität auch eine sehr saubere Oberfläche zu besitzen. Wir haben frühere Versuche[5] mit nach besonderem Verfahren hergestellten Metall-Einkristallkugeln fortgesetzt, um aus der Elektronenbeugung bei höheren Temperaturen auf die Bindung der Bausteine an der Oberfläche zu schließen.

2. Präparation und Apparatur.

Es erwies sich als zweckmäßig, die verwendeten Einkristalle in der Beugungsapparatur selbst herzustellen, um unmittelbar nach ihrem Entstehen aus dem Beugungsdiagramm ein Urteil über ihre Qualität zu gewinnen. Der Präparatträger besteht aus einem Planschliff und zwei durch ihn geführten wassergekühlten Kupferelektroden. Der Schliff wird mit einem Gummiring an die Apparatur angesetzt; er kann auf diesem Ring gegen den Elektronenstrahl um eine Achse gedreht und in zwei Richtungen verschoben werden.

Infolge der Verschieblichkeit des Trägers ist ein konstanter Abstand vom Präparat zur Photoplatte nicht garantiert; dieser Abstand muß für Winkelmessungen im Beugungsdiagramm bekannt sein. Er ist bei jeder Aufnahme dadurch bestimmbar, daß die diffuse Elektronenstrahlung, die von dem getroffenen Kristallbereich ausgeht, den Schatten von zwei Nadelspitzen auf den Rand der Photoplatte wirft. Diese Spitzen haben einen bekannten festen Abstand voneinander und von der Photoplatte.

[3] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 54 (1951).

[4] BORRMANN, G.: Z. Physik **127**, 297 (1950). — BORRMANN, G., u. W. GERISCH: Z. Kristallogr. **106**, 2 (1954).

[5] MENZEL-KOPP, CHR., u. E. MENZEL: Z. Naturforsch. **8a**, 499 (1953).

Aus dem Abstand der Schatten kann dann auf die Stellung des Präparats geschlossen werden.

Ein anderer Präparatträger erlaubte auch die Drehung um eine weitere Achse. Hier konnten die Elektroden aber nicht mehr mit Wasser gekühlt werden. Dieser Mangel machte die Präparation und sauberes Arbeiten bei höheren Temperaturen unmöglich.

Zwischen die Elektroden wird ein ⊓-förmiges Wolfram- oder Molybdänband eingeklemmt. Auf diesem Band wird nun das verwendete Kupfer (Verunreinigung durch Fremdmetalle weniger als $2 \cdot 10^{5}$) im Hochvakuum durch elektrischen Strom weit über den Schmelzpunkt aufgeheizt und entgast; dabei spreitet es fast über das ganze Band. Über eine Legierung des Kupfers mit dem Trägermaterial ist nichts bekannt. Beim Abkühlen zieht sich die Metallschmelze zu einem Tropfen zusammen; dieser erstarrt, wenn er etwas asymmetrisch auf dem Träger liegt, von einer Seite her als Halbkugel, die oft völlig einkristallin ist. Etwaige Verunreinigungen der Oberfläche werden bei der Erstarrung vor der Phasengrenze hergetrieben[6]. Dadurch bildet sich eine sehr reine Oberfläche, sie kommt bei ihrem Entstehen mit keinem fremden Körper in Berührung; sie unterscheidet sich deshalb auch im Korrosionsverhalten von chemisch präparierten Kupferoberflächen[7].

Ein Beugungsdiagramm des Kristalls kann unmittelbar nach dem Erkalten aufgenommen werden. Fig. 1 gibt dafür ein Beispiel; es umfaßt den Winkelbereich bis zu 20° vom Primärfleck. Das scharf gezeichnete System der KIKUCHI-Linien kennzeichnet die Qualität des Kristalls, der durch keine mechanische Formgebung geschädigt worden ist. Eine Verkippung zweier Kristallblöcke um 3′ wäre noch an einer Verdoppelung der scharfen, höher indizierten Linien zu erkennen. Die LAUE-Reflexe sind durch Brechung der Elektronenstrahlen an der weitgehend glatten Oberfläche in die Länge gezogen[8].

Bei der Elektronenbeugung an Proben auf hoher Temperatur zeigt sich als technisches Problem die Notwendigkeit, einen magnetischen Einfluß des Heizstroms auf den Elektronenstrahl zu vermeiden. Das wurde bisher mit verschieden, in [9] aufgeführten Verfahren erreicht. Als besonders zweckmäßig zeigten sich sorgfältig ausgeführte bifilare Heizwicklungen[10, 11, 12]. Dieses Prinzip läßt sich nicht auf unsere Proben anwenden. Deshalb haben wir, wie schon früher [9] angedeutet, ein Verfahren

[6] MENZEL, E., W. STÖSSEL u. M. OTTER: Z. Physik **142**, 241 (1955).
[7] MENZEL, E., u. W. STÖSSEL: Naturwiss. **41**, 302 (1954).
[8] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 54 (1951).
[9] MENZEL-KOPP, CHR., u. E. MENZEL: Z. Naturforsch. **8a**, 499 (1953).
[10] RICHTER, H.: Phys. Z. **44**, 406 (1943).
[11] RAETHER, H.: Z. angew. Phys. **4**, 53 (1952).
[12] BOETTCHER, A., u. R. THUN: Optik **11**, 22 (1954).

mit alternierenden Heiz- und Beobachtungsperioden angewendet. Fig. 2 zeigt das Schema. Niedergespannter Wechselstrom von 50 Hz fließt durch das Wolframband mit dem Kupferkristall K, durch eine Spule S

Fig. 1. Elektronenbeugung in Reflexion an einem Kupferkristall. (Oktaederpol, Zimmertemperatur.)

in der Nähe der Elektronenquelle und durch den Einweg-Gleichrichter G. In der Durchlaßperiode des Gleichrichters wird das Präparat geheizt, außerdem lenkt das Magnetfeld der Spule den Elektronenstrahl gegen

eine Blende B, so daß er das Präparat nicht erreicht. In der Sperrperiode des Gleichrichters trifft der Elektronenstrahl das magnetfeldfreie Präparat und zeichnet das Beugungsdiagramm D. Während der Beobachtungsperiode von $^1/_{100}$ sec Dauer fällt die Temperatur des Kristalls von 5 mm Durchmesser bei 1000° C nur um weniger als 5° ab; diese Abschätzung verdanken wir einer eingehenden experimentellen Untersuchung von Herrn cand. phys. W. Stössel. Andererseits ist die Wärmeträgheit so gering, daß die Aufheizdauer bis auf 1000° C nur wenige Sekunden beträgt. Diese Temperatur wird durch eine Heizleistung von

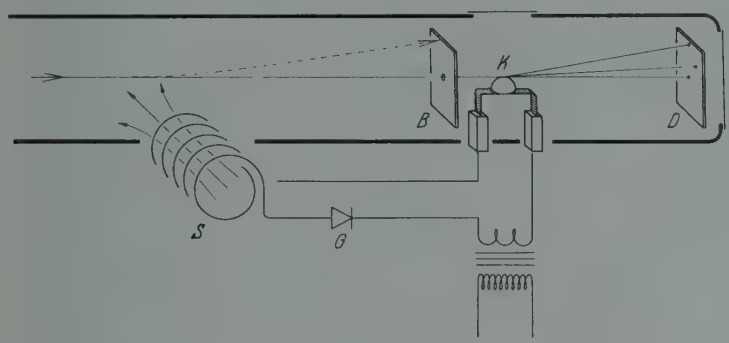


Fig. 2. Verfahren zur Elektronenbeugung bei hoher Objekttemperatur.

20 W aufrechterhalten. Die heiße Fläche ist so klein, daß die Temperaturstrahlung von 1000° C noch keine Störung auf dem verwendeten Photomaterial bewirkt.

Als Thermoelement bewährte sich eine schwefelfeste Kombination von Ni/NiCr mit einer Drahtstärke von 0,2 mm; es wurde in eine Bohrung von 0,6 mm Durchmesser ohne weiteren Schutz in den Kupferkristall eingeführt. Zum Herstellen dieser Bohrung kam der Kristall wenige Minuten lang mit der Atmosphärenluft in Berührung; dies bewirkte keine merkliche Änderung des Beugungsdiagramms. Die Thermoelemente waren von Herrn Stössel an den Schmelzpunkten von Pb, Zn, Al, Ag und Cu nachgeeicht worden. Durch Aufschmelzen des Kupferkristalls am Schluß einer Versuchsserie konnte die Eichung auch im Einzelfall kontrolliert werden.

3. Beugungsbilder bei hoher Temperatur.

Eine Serie von Reflexionsaufnahmen an Kupfer bei verschiedenen Temperaturen ist in Fig. 3 wiedergegeben. Bei der tiefsten Temperatur (130° C) sind kräftige Laue-Punkte bis über die Bildmitte hinaus sichtbar. Bei 440° haben die Punkte an Kontrast verloren; die mit den größten Ablenkwinkeln sind schon im Untergrund verschwunden. Bei noch

höherer Temperatur (730° C) ist diese Entwicklung weitergegangen. Bei 1000° schließlich sind nur noch die dem Primärfleck am nächsten gelegenen LAUE-Punkte zu erkennen. Das analoge Verhalten zeigt sich im

Fig. 3 a—d. Elektronenbeugung in Reflexion an einem Kupferkristall. a) 130° C, b) 440° C, c) 730° C, d) 1000° C.

KIKUCHI-Diagramm. Bei der tiefsten Temperatur sind eine große Zahl von Linien zu erkennen; mit steigender Temperatur verschwinden die höher indizierten Linienpaare, das sind die, die den größten Abstand voneinander haben. Bei der höchsten Temperatur sind nur noch KIKUCHI-

Linien mit sehr niedriger Indizierung übriggeblieben. Der gesamte Kontrastverlust geht nach Abkühlen des Kristalls wieder zurück. Dieses ganze Verhalten bedeutet eine besondere Temperaturempfindlichkeit der hochindizierten Elektronenreflexe. Diese Erscheinung ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß eine zu einer bestimmten Temperatur

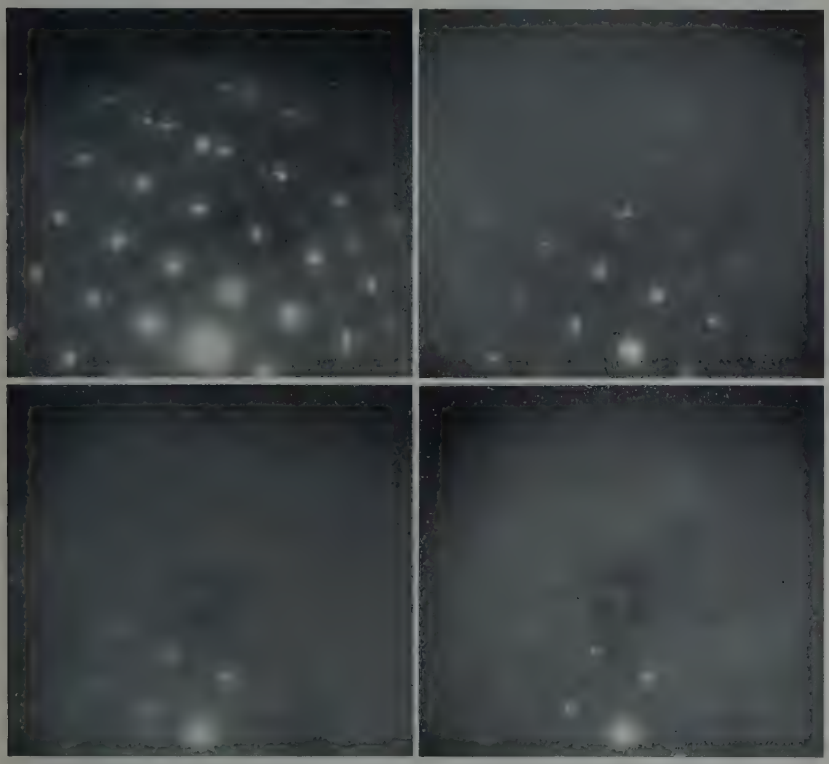


Fig. 4 a—d. Elektronenbeugung in Durchstrahlung an Gold. a) 20°C, b) 630°C, c) 710°C, d) 880°C.

gehörende Schwingungsamplitude der Gitterbausteine sich für die hochindizierten Netzebenen, mit kleineren Abständen, verhältnismäßig stärker störend bemerkbar macht als für die niedrig indizierten mit größeren Abständen. Diese Erscheinung bewirkt, daß auch bei Zimmertemperatur keine beliebig hoch indizierten Elektronenreflexe in Erscheinung treten.

Die Reflexionsdiagramme des Kupfers zeigen aber auch kurz unterhalb des Schmelzpunktes (1083° C) die schmalsten KIKUCHI-Bänder noch mit erheblichem Kontrast. Das bedeutet, daß im Bereich der eingedrungenen Elektronen das Kristallgitter noch vorhanden ist und nicht etwa

durch eine Art von „Oberflächenschmelzen"[13] seine Fernordnung verloren hat. Einzelheiten über die Wärmeschwingungen an der Oberfläche können nur durch eine quantitative Analyse der Versuchsergebnisse gewonnen werden. Der folgende Abschnitt geht darauf ein.

Es wird aus den angegebenen Gründen der verschiedenen Nachbarschaftszahlen ein Unterschied der Elektronenbeugung in Reflexion und in Durchstrahlung erwartet. Zum Vergleich wurde deshalb der Temperatureinfluß beim Durchstrahlungsversuch beobachtet. Gold gibt beim Aufdampfen auf erwärmtes Steinsalz einen pseudo-einkristallinen Film[14]. Ein solcher Film wurde freitragend auf einem inneren Schenkel eines durchbohrten, M-förmigen Molybdänbandes aufgebracht. Das Band wurde in der angegebenen Weise geheizt und seine Temperatur mit einem angeklemmten Thermoelement gemessen. Fig. 4 zeigt die Aufnahmen. Auch hier verschwinden, wie zu erwarten, die Reflexpunkte — beginnend mit großem Ablenkwinkel im Untergrund.

4. Deutung der Versuchsergebnisse.

Der einzige verfügbare theoretische Ansatz des Temperatureinflusses auf die Elektronenbeugung besteht in der für Röntgenstrahlen formulierten DEBEYschen Theorie[15]. Für den Temperaturbereich oberhalb der Zimmertemperatur kann von der Nullpunktenergie der Wärmeschwingung abgesehen werden. Wenn man bei der Intensität des Elektronenreflexes I_R[16] die Temperaturabhängigkeit so einsetzt, wie es für Röntgenstrahlen üblich ist, erhält man

$$I_R = \text{const} \cdot \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2} \cdot f_e^2 \cdot F'^2 \cdot G^2 \cdot D^2 \qquad (1)$$

mit $\vartheta/2$: BRAGG-Winkel; f_e Atomformfaktor für Elektronen; F' geometrischer Strukturfaktor für Elektronen (gleich 4 für kubisch-flächenzentrierte Gitter und ungemischte Indizes); G Gitterfaktor und D DEBYE-Faktor als

$$D = \exp - \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \cdot \overline{U^2} \cdot \sin^2 \vartheta/2. \qquad (2)$$

Hierbei bedeutet λ die Wellenlänge und $\overline{U^2}$ das Mittel aus den Verrückungsquadraten der Atome aus ihren Ruhelagen durch die thermische Schwingung bei der absoluten Temperatur T.

Bei der Ableitung von Gl. (2) ist eine harmonische Schwingung der Atome vorausgesetzt, diese ist bedingt durch eine lineare Bindungskraft

[13] LICHTENECKER, K.: Z. Elektrochem. **48**, 601 (1942).

[14] BRÜCK, L.: Ann. Phys. **26**, 233 (1936).

[15] LAUE, M. v.: Röntgenstrahl-Interferenzen, §§ 20, 22, 24. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948.

[16] LAUE, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen, S. 88 u. 132. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948.

der Atome an ihre Ruhelage. Der Energieinhalt der harmonischen Schwingung ist proportional zu $\overline{U^2}$, daraus folgt

$$\overline{U^2} = \frac{h^2 T}{2\pi^2 \varkappa \cdot M \cdot \Theta^2}; \tag{3}$$

dabei sind h und $\varkappa$ die PLANCKsche und die BOLTZMANNsche Konstante, M die Atommasse und Θ die DEBYE-Temperatur des aus einer Atomart aufgebauten Kristalls.

Die Elektronenintensität I_U im Umfeld eines Reflexes ist formelmäßig nicht sicher anzugeben. Diese Intensität setzt sich zusammen aus Elektronen, die an Gitterstörungen gestreut worden sind, andererseits aus dem Anteil der an Netzebenen reflektierten Elektronen, die infolge der Wärmebewegung spektral verschoben sind und außerdem die BRAGG-Richtung nicht mehr einhalten. Dieser zweite Anteil wächst mit dem DEBYE-Faktor in dem Maß, mit dem die Reflexintensität I_U abnimmt. Ein dritter Anteil von I_U, der von einer inkohärenten Streuung am Einzelatom herrührt, ist für die hier betrachteten Ablenkwinkel $\vartheta > 4°$ nach Abschätzungen von LENZ[17] wohl auch bei Kupfer und Gold klein gegen den ersten Anteil. Damit gehen der RUTHERFORD-Nenner ($\sin^4 \vartheta/2$) und der Atomformfaktor f_e gleichartig in I_r und I_U ein. Auch die Abschattung der Intensität durch die gekrümmte Kristalloberfläche ist für Reflex und Umfeld die gleiche. Damit sind die langsam mit ϑ variierenden Faktoren in I_R und I_U dieselben; sie heben sich heraus, wenn man das Verhältnis I_R/I_U bildet. Dieses Verhältnis steht in unmittelbarer Beziehung zu dem Kontrast K, mit dem ein Reflex sich auf dem Leuchtschirm oder der Photoplatte von seinem Umfeld abhebt. Dieses Verhältnis und K sind damit im Hinblick auf die Temperatur und den Ablenkwinkel ϑ nur noch eine Funktion des DEBYE-Faktors D.

Wir haben versuchsweise aus 50 Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen und an verschiedenen Kristallen stets den größten Ablenkwinkel ϑ_g bestimmt, unter dem Reflexe gerade noch zu erkennen waren[18]. Wir haben bei gleichwertigem photographischem Prozeß also stets den gleichen Reflexkontrast und damit den gleichen DEBYE-Faktor ausgewählt.

Die Darstellung von ϑ_g als Funktion von t (Temperatur in °C) gibt die in Fig. 5 gezeigte Punktwolke. Von dieser Wolke hat nur der Rand nach größten ϑ_g hin ein Interesse, denn nur hier war der zufällige Einschuß der Elektronen (und damit der Gitterfaktor) günstig für das Auftreten eines extrem liegenden Reflexes.

Diese experimentell ermittelte Beziehung $\vartheta_g(t)$ und damit auch $\vartheta_g(T)$ gilt, wie oben gezeigt wurde, für einen konstanten DEBYE-Faktor,

[17] LENZ, F.: Z. Naturforsch. **9a**, 185 (1954).

[18] MENZEL-KOPP, CHR., u. E. MENZEL: Phys. Verh. **4**, 95 (1953).

also auch für ein konstantes Argument der ihn darstellenden $\wp$-Funktion [Gl. (2)]. Demnach gilt

$$\overline{U^2} \cdot \sin^2 \vartheta_g/2 = \text{const}. \tag{4}$$

Wenn wir probeweise die durch Gl. (3) beschriebene elastische Bindung der Atome an ihre Ruhelage annehmen, erhalten wir für die Bedingung $D = \text{const}$ aus Gl. (3) und (4) die Beziehung

$$T \cdot \sin^2 \vartheta_g/2 = \text{const}; \tag{5}$$

sie kann mit dem Experiment verglichen werden. In Fig. 5 sind gestrichelt zwei Kurven nach Gl. (5) eingetragen mit

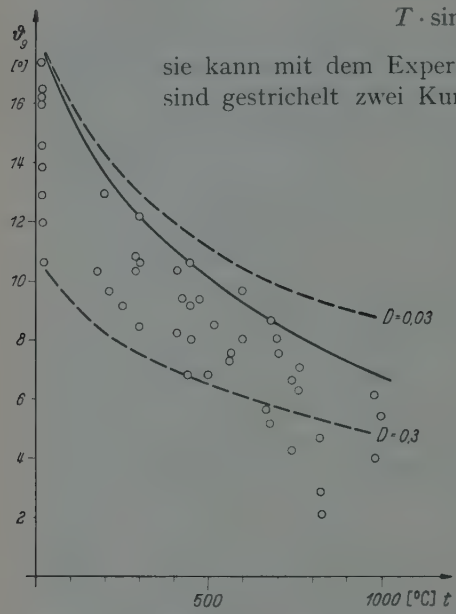


Fig. 5. Grenzwinkel der LAUE-Punkte für verschiedene Temperaturen bei Reflexion an Kupfer.

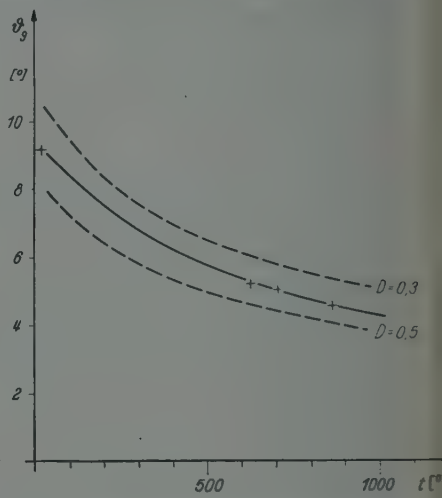


Fig. 6. Glanzwinkel der LAUE-Punkte für verschiedene Temperaturen bei Durchstrahlung von Gold.

verschiedenen Werten der Konstanten, die ja noch verfügbar ist. Es ist ersichtlich, wie beim Reflexionsversuch an Kupfer der Ablenkwinkel ϑ_g mit wachsender Temperatur rascher fällt, als es bei der elastischen Bindung zu erwarten wäre; das bedeutet, daß die mittleren Verrückungsquadrate der Wärmeschwingungen stärker als proportional mit der absoluten Temperatur wachsen.

Die analoge Auswertung der Durchstrahlungsversuche an Gold ist in Fig. 6 gegeben. Der Punktreichtum der Durchstrahlungsaufnahme und die geringe Empfindlichkeit dieser Diagramme gegen die Einschußrichtung geben einer solchen Aufnahme einen größeren Informationswert als beim Reflexionsversuch. Die empirische Beziehung $\vartheta_g(T)$ läuft hier im Gegensatz zum Verhalten bei Reflexion den für elastische Bindung gerechneten, gestrichelten Kurven annähernd parallel.

Damit ist der erwartete quantitative Unterschied des Temperatureinflusses auf die Elektronenbeugung in Reflexion und in Durchstrahlung aufgezeigt entsprechend einem anderen Bindungsgesetz der Gitterbausteine an der Oberfläche und im Innern eines Kristalls.

Da in der Ableitung von Gl. (2) eine harmonische Schwingung vorausgesetzt ist, darf sie eigentlich nicht angewendet werden, sobald ein nichtlineares Kraftgesetz der Atombindung erwartet wird. Ein solches tritt schon mit der thermischen Ausdehnung der Objekte in Erscheinung[15], dennoch bedient man sich bei der Analyse der Kristallstrukturen der Gl. (2). So soll sie auch bei dem komplizierten Kraftgesetz der Atombindung an der Oberfläche als in erster Näherung gültig angenommen werden. Dann ist es möglich, aus den experimentellen Kurven $\vartheta_g(t)$ und Gl. (4) ϑ_g zu eliminieren, damit gewinnt man einen empirischen Zusammenhang von $\overline{U^2}$ und t. Hier ist noch ein Faktor unbestimmt, weil über die Konstante in Gl. (4) keine Angabe gemacht werden kann. Da auch die Meßkurve in Fig. 5 für kleine Temperaturen asymptotisch in die aus Gl. (5) gerechnete Kurve einmündet, kann man für eine niedere Temperatur die Gl. (3) benutzen, um $\overline{U^2}$ zahlenmäßig zu errechnen. Auf diesen Punkt wird dann der empirische Zusammenhang von $\overline{U^2}$ und t normiert. Als DEBYE-Temperatur Θ für Kupfer und Gold wurden 315 bzw. 170° K eingesetzt[19]. Durch die Gegenläufigkeit von Θ und M resultiert bei einer jeden Temperatur für beide Elemente etwa die gleiche Schwingungsweite.

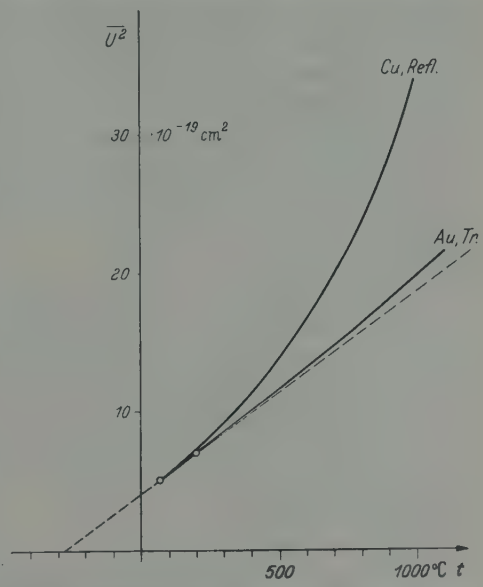


Fig. 7. Wärmeschwingung als Funktion der Temperatur nach Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung und Reflexion.

Fig. 7 zeigt die so gewonnenen mittleren Verrückungsquadrate als Funktion der Temperatur für den Reflexions- und Transmissionsversuch. Diese Mittelung ist dabei nicht nur über die Zeit und über viele nebeneinanderliegende Atome zu denken, sondern auch über den jeweiligen gesamten Elektronenweg. Der Normierungspunkt ist stets als Kreis

[19] Landolt-Börnstein Ergw. II 1931.

eingetragen. Die eingezeichnete Gerade stellt die Gl. (3) dar und mit ihr das Verhalten elastisch gebundener Atome. Auch in dieser Darstellung kommt zum Ausdruck, wie der Transmissionsversuch, bedingt von den Atomen des ganzen Gitters, auf elastische Bindung schließen läßt; während der Reflexionsversuch zeigt, daß die Atome an der Kristalloberfläche mit wachsender Temperatur weitere Schwingungen ausführen, als einer elastischen Bindung entspricht.

Zu dem geschilderten experimentellen Verhalten sind aus der Literatur zwei Arbeiten anzuführen: COSTER und VAN ZANTEN[20] ermittelten die DEBYE-Temperatur von Gold im Durchstrahlungsversuch mit Elektronen bei 18° und 205° C zu 160° K. Dies Ergebnis stimmt gut mit Werten überein, die aus dem Temperaturgang der spezifischen Wärme bzw. dem der elektrischen Leitfähigkeit gewonnen worden waren. Die Autoren benützten bei ihrer Auswertung eine Beziehung, die der elastischen Bindung äquivalent ist. Unser Ergebnis stimmt demnach mit dem ihren überein.

YAMAGUCHI und KATSURAI[21] schätzten die Intensitäten der DEBYE-SCHERRER-Ringe bei Elektronenbeugung an verschiedenen Metalloxyden und Nickel bei 15° und 500° C. Es zeigte sich, daß nur diejenigen Reflexe bei der höheren Temperatur entscheidend an Intensität verloren, die von den natürlichen Spaltflächen des untersuchten Pulvers herrührten. An diesen Flächen ist nach Meinung der Autoren die Wärmeschwingung intensiver als im Inneren des Kristalls. Auch dieser Befund entspricht unseren Ergebnissen.

5. Weitere Beobachtungen in Reflexion.

Die beschriebene Methode für die Elektronenbeugung in Reflexion ist nur wenig ergiebig, weil durch den statistisch schwankenden Einschuß nur ein Bruchteil der Aufnahmen einen Meßpunkt liefert. Deshalb wurde zusätzlich nach einem anderen Verfahren beobachtet, das stets optimalen Einschuß möglich machte. Das Beugungsdiagramm wurde dabei mit dunkel adaptierten Augen auf dem Leuchtschirm beobachtet. Ein LAUE-Punkt wurde ausgewählt und die Temperatur so lange gesteigert, bis der Reflex im Untergrund verschwand. Dabei wurde auch durch Drehen des Kristallträgers eine etwaige Verkippung des Kristalls auf dem Wolframband kompensiert, so daß der betrachtete Reflex stets größte Helligkeit zeigte. Der zu diesem Reflex gehörige Ablenkwinkel wurde aus einer photographischen Aufnahme bei kaltem Kristall bestimmt. Reflexe mit verschiedenen Ablenkwinkeln verschwinden bei verschiedenen Temperaturen; die Einstellungen waren recht gut reproduzierbar.

[20] COSTER, D., u. P. VAN ZANTEN: Physica, Haag **6**, 17 (1939).
[21] YAMAGUCHI, S., u. T. KATSURAI: J. Coll. Sci. **3**, 255 (1948).

Die tiefsten gemessenen Temperaturen liegen hier — entsprechend dem Verfahren — über der Zimmertemperatur. Es empfiehlt sich bei der Elektronenbeugung in Reflexion grundsätzlich oberhalb der Zimmertemperatur zu bleiben, um das Beschlagen der Probe mit Kohlenstoff und Fettresten[22] zu vermeiden.

Auch diese Beobachtungen ergaben eine Abhängigkeit ϑ_g von t wie die photographische Methode, wenngleich mit anderem konstantgehaltenen Kontrast. Aus diesen Daten konnten ebenfalls nach dem oben entwickelten Verfahren die mittleren Verrückungsquadrate der Wärmeschwingung als Funktion der Temperatur errechnet werden.

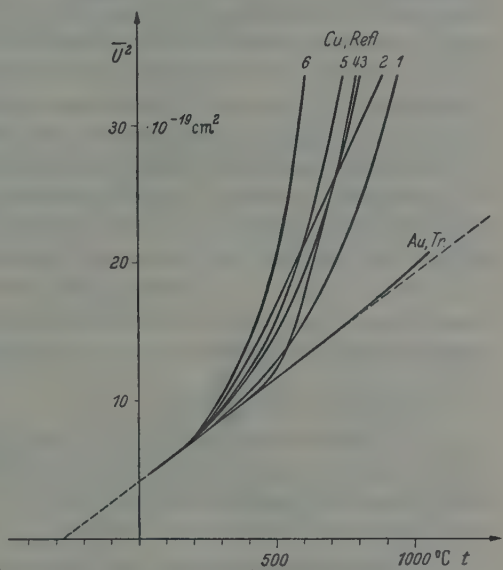


Fig. 8. Wärmeschwingung als Funktion der Temperatur nach Elektronen-Interferenzen in Durchstrahlung und Reflexion.

Fig. 8 gibt alle bisher durchgeführten Beobachtungen wieder; dabei sind die Kurven Au und Cu_1 so wie die Gerade aus Fig. 7 entnommen. Die anderen Cu-Kurven sind nach der Leuchtschirmbeobachtung ermittelt. Es zeigt sich, daß alle Beobachtungen in Reflexion trotz ihrer erheblichen Streuung untereinander sich bei höheren Temperaturen einsinnig von einem für elastische Bindung zu erwartenden Verhalten unterscheiden. Die Streuung beruht weniger auf einer Unsicherheit der Beobachtung als auf dem unterschiedlichen Verhalten verschiedener Proben. Hier mag insbesondere verschiedene Güte des Vakuums verantwortlich sein. Gasreste können einerseits zum Entstehen von Deckschichten Anlaß geben, andererseits beeinflussen sie aber auch die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche[23].

Fig. 8 deutet noch eine andere Beziehung zu älteren Erfahrungen an: Am Schmelzpunkt des Kupfers bei 1083° C haben die Atome im Kristallgitter nach Gl. (3) und nach der in Fig. 7 und 8 gezeichneten Geraden ein $\overline{U^2}$ von $20 \cdot 10^{-19}$ cm². Nach den Beugungsversuchen in Reflexion ist eine entsprechende Amplitude der Oberflächenbausteine schon um

[22] Gerthsen, Chr., u. L. Albert: Z. angew. Phys. **6**, 196 (1954). — Möllenstedt, G., u. W. Hubig: Optik **11**, 528 (1954).

[23] Menzel, E.: Z. Physik **132**, 508 (1952).

600° C erreicht. Dieses war auch etwa die untere Grenztemperatur, bei der sich mit lichtoptischer Beobachtung noch eine Materialwanderung auf der Kupferoberfläche zeigte[24].

Bei der Umschau nach weiteren Beobachtungsverfahren zum Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung bietet sich die elektrometrische Intensitätsmessung der LAUE-Punkte an. Das ist mit einem hochempfindlichen Gleichstromverstärker noch möglich; es erfordert aber eine gute Konstanz der primären Elektronenintensität und der Kristalllage. Besonders die zweite Forderung ist bei der sonst bewährten direkten Heizung der Kristalle nur schwer zu realisieren. Außerdem wären die Ergebnisse für Reflexe mit verschiedenen Ablenkwinkeln nur schwer miteinander zu vergleichen, da auch die Abschattung durch die gekrümmte Kristalloberfläche des Kristalls berücksichtigt werden müßte.

Eine photometrische Intensitätsmessung der KIKUCHI-Linien und ihrer Umgebung ist geplant. Auch sie läuft auf eine Kontrastbeurteilung hinaus, sie hat aber den Vorteil der Objektivität und vermeidet, wenn man Bereiche findet, die von fremden Linien nicht gestört sind, schwer übersehbare dynamische Effekte (Umweganregungen), die auch bei jeder Messung an LAUE-Punkten eine Rolle spielen können.

Zusatz bei der Korrektur.

1. Wir haben nie diffuse Reflexe beobachtet, die — wie bei Röntgeninterferenzen — mit wachsender Temperatur intensiver werden; deshalb wurde der ursprüngliche DEBYEsche Ansatz (1913) benutzt und nicht die Theorie von DEBYE und WALLER.

2. Weitere Beobachtungen in Durchstrahlung zeigten, daß auch hier mit einem nichtlinearen Zusatzgliede zum Kraftgesetz zu rechnen ist; seine Wirkung ist aber erheblich kleiner als im Reflexionsversuch. Die Darstellung dieses Verhaltens im Anschluß an die Theorie von GRÜNEISEN soll in Kürze gegeben werden.

Herrn Professor Dr. W. KOSSEL danken wir für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Dr. CHR. MENZEL-KOPP, Dr. E. MENZEL, Tübingen,
Physikalisches Institut der Universität.

[24] MENZEL, E.: Z. Physik **132**, 508 (1952).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 259—265 (1955).

Aus der Osram-Studiengesellschaft Berlin.

Gelbe Lumineszenz durch Titan in fluoridhaltigem Magnesiumsilikat.

Von

H. Dziergwa und H. Panke.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Juli 1955.)

Die Arbeit gibt Einzelheiten über Quantenausbeute, Temperaturverhalten, Absorption und Nachleuchten des Systems $MgF_2 \cdot MgO \cdot SiO_2$ mit TiO_2 allein oder mit $TiO_2 + MnO$. Insbesondere wird das Nachleuchten diskutiert. Die Abklingzeit vergrößert sich entsprechend folgender Reihenfolge: Blaue Lumineszenz durch Titan — gelbe Lumineszenz durch Titan — rote Lumineszenz durch Mangan.

1. Einleitung.

Eine frühere Untersuchung [*2*] aus unserem Arbeitskreis brachte eine Reihe von Beispielen dafür, daß das Abklingen der Lumineszenz, wenn es exponentiell verläuft, bei gleichbleibendem Grundgitter um so länger dauert, je langwelliger die Emissionsbande ist. Diese Aussage bedeutet mit anderen Worten, daß das Nachleuchten um so länger zu beobachten ist, je weiter die Emission, spektral gesehen, von der Absorption entfernt ist. Der Stoff, über den hier berichtet werden soll, zeigt diese Eigenschaft in zweifacher Hinsicht so augenfällig, daß es uns angebracht erscheint, eine vollständige Beschreibung seiner Lumineszenzeigenschaften zu geben.

Titan, das hier als Aktivator fungiert, ist bekannt als Hervorbringer blauer Lumineszenz in Silikaten, Stannaten, Zirkonaten [*4*] und noch anderen Grundgittern [*3*]. Die Maxima dieser blauen Emissionsbanden liegen in einem Spektralbereich von 390 bis 450 nm. Das Nachleuchten ist sehr kurz, jedenfalls so kurz, daß man es mit einem mechanisch arbeitenden Phosphoroskop gewöhnlich nicht mehr messen kann. Beispielsweise werden für die Zeit, nach der die Lumineszenz auf $1/e$ abgeklungen ist, folgende Werte angegeben:

$1{,}1\ MgO \cdot 1\ SiO_2 \cdot 0{,}1\ TiO_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec	[*4*]
$CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 0{,}03\ TiO_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec	[*1*]
$2\ ZnO \cdot 1\ SiO_2 \cdot 0{,}01\ TiO_2$	$0{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec	[*1*]

Neben dieser blauen Lumineszenz ist in den meisten Fällen auch noch gelbes Leuchten beobachtet worden [*4*]. Soweit unsere Erfahrungen reichen (Silikate und Stannate), ist die Ausbeute an gelber Lumineszenz

gering, gemessen an der Ausbeute üblicher Leuchtstoffe. Zudem ist das Nachleuchten oft durch bimolekulare Vorgänge überdeckt. Für das Studium der gelben Lumineszenz, die durch Titan hervorgebracht wird, ist es also wünschenswert ein Grundgitter zu besitzen, in dem sich dieser Lumineszenzprozeß möglichst ungehindert und verlustlos entfalten kann.

2. Ausbeute an gelber Lumineszenz.

In fluoridhaltigem Magnesiumsilikat sind diese Vorbedingungen gegeben. Der Einbau von TiO_2 ruft hier eine gelbe Lumineszenz hervor,

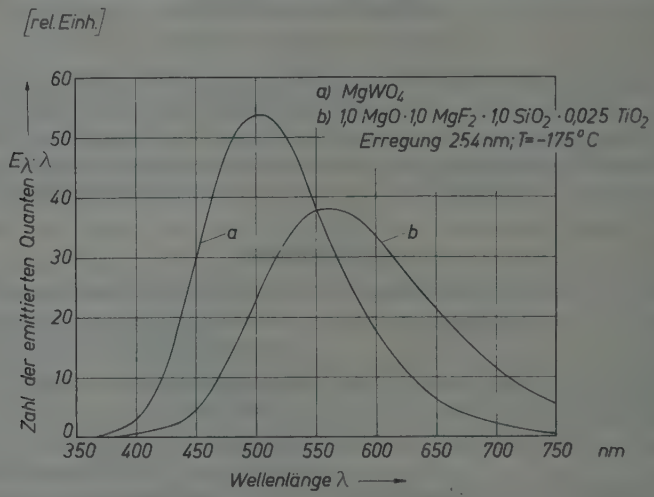


Fig. 1. Spektrale Verteilung der emittierten Quanten beim fluoridhaltigen Magnesiumsilikat und beim Magnesiumwolframat in gleichem Maßstabe.

deren Wirkungsgrad (Anregung 254 nm) mit dem des Magnesiumwolframats vergleichbar ist (Fig. 1).

Beschränkt man sich wie in Fig. 1 auf einen Wellenlängenbereich bis 750 nm und vergleicht man bei gleichbleibender absorbierter UV-Strahlung die Zahl der emittierten Lichtquanten unseres Leuchtstoffes mit der entsprechenden Zahl beim Magnesiumwolframat (100%), so erhält man:

91% bei −175° C
83% bei + 25° C.

Wie man jedoch in der Fig. 1 erkennt, wird ein merklicher Anteil von Energie noch im Ultrarot jenseits von 750 nm emittiert. Dieser Anteil, der natürlich keinen visuellen Nutzeffekt hat, ist von uns geschätzt worden. Unter seiner Berücksichtigung verbessern sich die Werte für den Quantenwirkungsgrad zu:

94% bei −175° C
87% bei + 25° C.

3. Temperaturverhalten der gelben Lumineszenz.

Die Löschung durch Temperaturerhöhung setzt etwas früher ein als beim Magnesiumwolframat, verläuft jedoch langsamer, so daß schon bei etwa $+80°$ C das fluoridhaltige Magnesiumsilikat den besseren Wirkungsgrad hat.

Während einer Temperaturerhöhung von $-175°$ C bis $+125°$ C verschiebt sich das Maximum der Emission E_λ* von 550 bis 534 nm. Bis zu dieser Temperatur erscheint das Spektrum einbandig (Fig. 2).

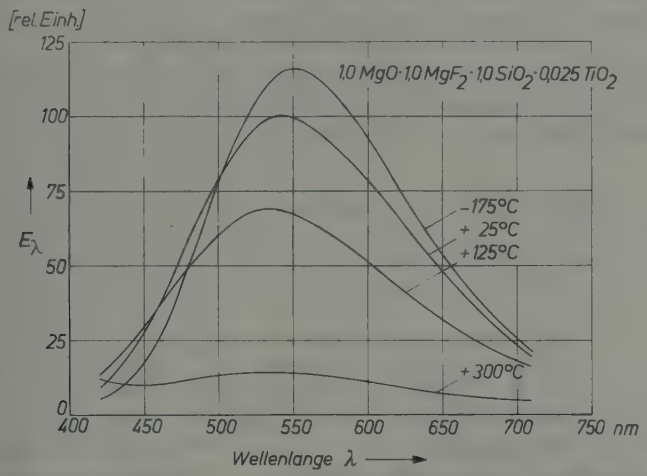


Fig. 2. Spektrale Energieverteilung der gelben Lumineszenz durch Titan bei verschiedenen Werten der Temperatur.

Die große Halbwertsbreite (0,63 eV bei $-175°$ C) ist etwa dieselbe, wie man sie von der blauen Lumineszenz des Titans her kennt [*4*].

4. Präparation.

Dieses Präparat also, ein fluoridhaltiges Magnesiumsilikat, ist der geeignete Wirtskristall zur verlustlosen Umsetzung ultravioletter Strahlung in die gelbe Lumineszenz des Titans. Man erhält diese Verbindung, wenn man die möglichst reinen Ausgangsstoffe im molaren Verhältnis von $1\,MgO \cdot 1\,MgF_2 \cdot 1\,SiO_2 \cdot 0{,}025\,TiO_2$ bei 1180° C an Luft unter Ausschluß von Feuchtigkeit glüht. Dieses System steht insofern vereinzelt da, als ein Weglassen oder Ersetzen eines der vier genannten Bestandteile durch einen chemisch verwandten entweder den Wirkungsgrad ganz bedeutend verschlechtert oder eine andere Lumineszenzfarbe ergibt (z. B. blaue Lumineszenz beim Ersatz des Mg durch Ba). Bei dem aus

* Beim Vergleich der Fig. 1 und 2 ist zu berücksichtigen, daß das Maximum der Kurve, welche die Zahl der emittierten Quanten angibt, durch die Multiplikation mit λ etwas nach längeren Wellen gegenüber der E_λ-Kurve verschoben ist.

der oben beschriebenen Zusammensetzung erhaltenen Präparat dürfte es sich um die fluoridreichste Verbindung aus der Humitgruppe, um den Norbergit ($MgF_2 \cdot Mg_2SiO_4$) handeln. Dementsprechend ist im Röntgendiagramm des Präparates auch noch überschüssiges MgF_2 und SiO_2 nachzuweisen. Überhaupt beeinflußt ein Überschuß von einzelnen Bestandteilen über die vorstehend angegebene Zusammensetzung nicht wesentlich die Lumineszenz. Dies gilt sowohl für den TiO_2-Zusatz wie auch für MgO, MgF_2 und SiO_2.

5. Abklingen der gelben Lumineszenz.

Überraschenderweise verläuft das Abklingen der gelben Lumineszenz nicht so schnell, wie man es sonst beim Titan gewohnt ist. Es ist nach Millisekunden zu bemessen und etwa so langsam, wie man es von der roten Lumineszenz durch Chrom oder der grünen bis roten Lumineszenz durch Mangan her kennt. Der Verlauf des Abklingens ist bemerkenswert rein exponentiell, fast unabhängig von der Wellenlänge, und nur im roten Teil zeigt sich beim Auslauf eine geringe Überlagerung, die möglicherweise einer ungewollten, geringen, chemischen Beimengung zuzuschreiben ist (Fig. 3).

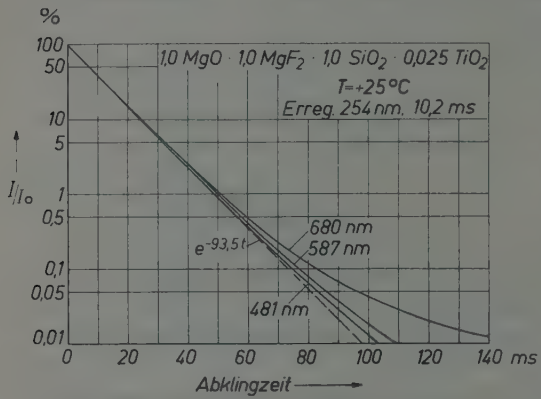


Fig. 3. Abklingen des Titanleuchtens in verschiedenen Spektralbereichen.

Bei der gelben Lumineszenz durch Titan zeigt sich wiederum die schon oft bestätigte Regel, daß gelb oder rot leuchtende Stoffe wesentlich langsamer abklingen als blau oder sogar ultraviolett lumineszierende. Der Unterschied in der Abklingzeit kann 3 bis 4 Zehnerpotenzen betragen. Nun ist kein universeller Zusammenhang zwischen Abklingzeit und der emittierten Wellenlänge zu erwarten, falls man die Betrachtung nicht auf simultan erscheinende Emissionsbanden im gleichen Grundgitter beschränkt. Will man den Vergleich auf verschiedene Leuchtstoffe ausdehnen, so kommt als Maßstab nicht die emittierte Wellenlänge, sondern der spektral betrachtete Abstand zwischen Absorption oder Absorptionskante und der Emissionsbande in Betracht. Vergleichbar wären demnach nur Stoffe, welche die Kante des Absorptionsspektrums bei etwa der gleichen Wellenlänge haben. Mißt man nun das Absorptionsspektrum unseres Präparates durch spektrale Zerlegung der an dem Pulver reflektierten Strahlung (Fig. 4), so zeigt sich, daß trotz der sehr langwelligen

Emission die Absorption sogar bei noch etwas kürzeren Wellenlängen einsetzt, als es sonst bei titanaktivierten Silikaten oder Stannaten der Fall ist.

Das heißt aber, daß bei unserem fluoridhaltigen Magnesiumsilikat der spektrale Abstand zwischen Absorption und Emission besonders groß ist. Man wird diesen großen Abstand für das langsame Abklingen verantwortlich machen. Führt man für den Abstand zwischen Absorption und Emission die Bezeichnung „Energieabwertung" ein, dann kann man den Zusammenhang so formulieren: Die exponentielle Abklingzeit der Lumineszenz ist nicht in erster Linie durch den jeweiligen Aktivator gegeben, sondern durch die (beispielsweise in Elektronenvolt gemessene) Energieabwertung, wobei unter Energieabwertung derjenige Energieverlust zu verstehen ist, den ein Strahlungsquant zwischen Absorption und Emission im Innern des Kristalls erleidet. Ehe man jedoch versucht, diesen Zusammenhang quantitativ zu fassen, wird man sich noch nach weiteren Beispielen umsehen, die diesen Zusammenhang bestätigen.

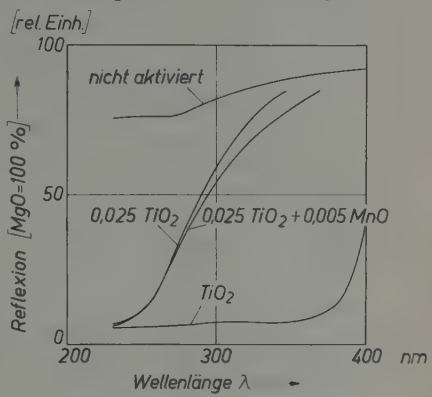


Fig. 4. Reflexionsspektren (qualitativ). Eintritt 45°; Austritt 45°.

6. Zusätzliche Aktivierung durch Mangan.

Solch ein Beispiel bietet das fluoridhaltige Magnesiumsilikat selbst, wenn man es außer Titan auch noch mit Mangan aktiviert. Der so erhaltene Leuchtstoff zeigt über den ganzen Temperaturbereich zwei, nicht ineinander zerfließende, sondern separierbare Emissionsbanden (Fig. 5).

Eine Separation bei Zimmertemperatur ergibt für das Maximum der neuen Manganbande 610 nm gegenüber 543 nm beim Titan (Fig. 6). Beide Emissionsbanden haben verschiedene Abklinggeschwindigkeit. Da in den verschiedenen Wellenlängenbereichen der prozentuale Anteil der Banden am Gesamtspektrum jeweils ein anderer ist, erhält man auch für jeden Wellenlängenbereich eine andere Abklingkurve (Fig. 7).

Eine Analyse zeigt, daß die Abklingzeit der Titanbande durch den Manganzusatz nicht beeinflußt wird. Weiter ergibt sich, daß die Anteile des Abklingens, welche der Manganbande zuzuschreiben sind, über den gesamten Spektralbereich nahezu gleichen Verlauf haben, so daß man von einer einheitlichen Abklingzeit der Manganbande sprechen kann (Fig. 8).

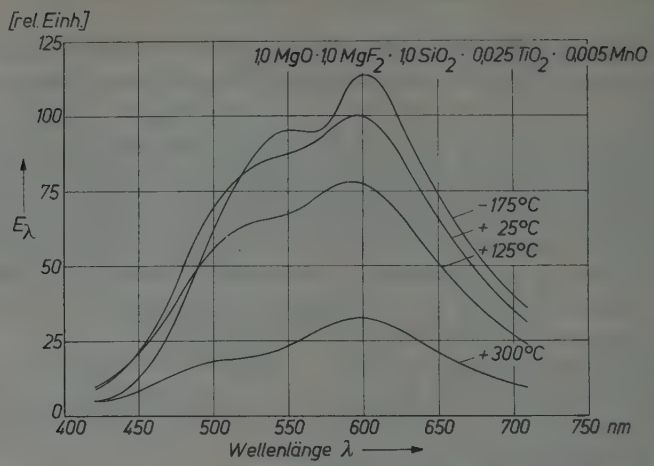


Fig. 5. Spektrale Energieverteilung der Mangan- und Titanbande bei verschiedenen Werten der Temperatur.

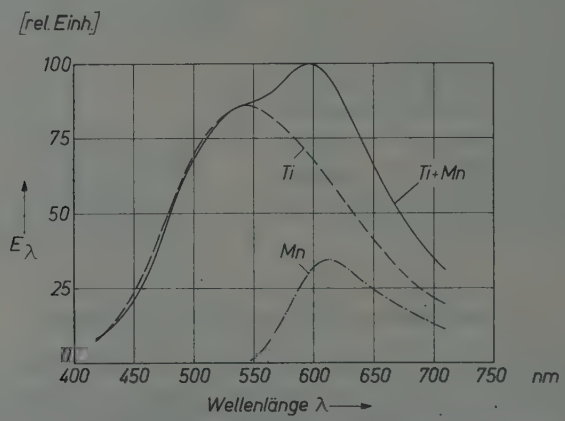


Fig. 6. Separation der Mangan- und Titanbande bei Zimmertemperatur.

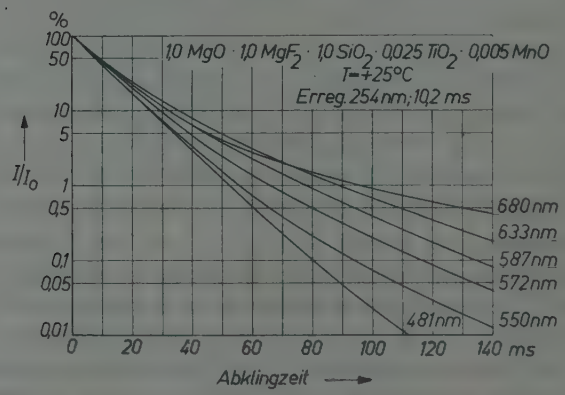


Fig. 7. Nachleuchten in verschiedenen Spektralbereichen. Überlagerung der Mangan- und Titanbande.

Man erhält schließlich bei Zimmertemperatur die in Tabelle 1 dargestellten Werte, die den oben genannten Zusammenhang zwischen Wellenlänge der Emission und Abklingzeit bestätigen.

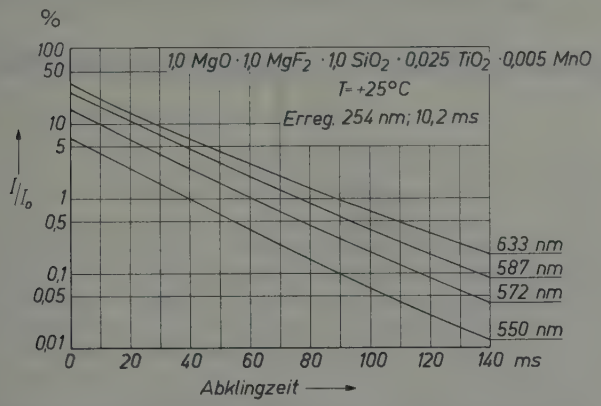


Fig. 8. Abklingen der Manganbande (berechnet). Kurven aus Fig. 7 nach Elimination der Funktion $e^{-93,5\,t}$ (Titan).

Das verschiedene Abklingen der beiden Emissionsbanden ist übrigens visuell leicht zu beobachten und im Versuch sehr demonstrativ. Will man sich ein Bild davon machen, wie die vergrößerte Abklingzeit bei der Manganbande zustande kommt, so kann man sich vorstellen, daß die Energieabwertung in vielen kleinen Stufen erfolgt und daß dieser Prozeß um so mehr Zeit erfordert, je weiter er fortschreitet.

Tabelle 1.

Aktivator	Maximum der Emission $E\lambda$ (nm)	Abklingzeit (ms)
Ti	543	10,7
Ti; Mn	543; 610	10,7; etwa 22

Literatur.

[1] Bril, A., and H. A. Klasens: Philips Res. Rep. **7**, 421 (1952). — [2] Dziergwa, H., u. H. Lange: Z. Physik **140**, 359 (1955). — [3] Henderson, S. T., and P. W. Ranby: J. Electrochem. Soc. **98**, 479 (1951). — [4] Kröger, F. A.: Some aspects of the luminescence of solids, S. 158ff. New York 1948.

Dr. H. Dziergwa und Hans Panke,
Berlin NW 87, Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 266–276 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin.

Hertzscher Dipol im expandierenden Raum.

Von

Kurt Just.

(Eingegangen am 20. Juni 1955.)

Im Rahmen der erweiterten Gravitationstheorie von Jordan [2] und Ludwig [7] wurden in [4] die Weltmodelle (L) mit zeitlich linearer Expansion betrachtet, gegen die jedoch mehrere Einwände zu erheben waren. Dagegen lieferten die neuen, in [3] vorgeschlagenen Feldgleichungen (E) ein Modell [5] mit nichtlinearer Expansion, für das jene Schwierigkeiten nicht bestehen. Hier wird das Strahlungsfeld eines schwingenden Dipols für all diese Modelle sowie für die Einsteinsche Kosmologie (K) explizit aufgestellt, um die kosmischen Frequenz- und Intensitätsverschiebungen auch auf diesem Wege herzuleiten und auf alle Formen der Jordanschen Kosmologie zu erweitern.

1. Achsialsymmetrische Vakuum-Felder.

Das Variationsprinzip 4(1) des allgemeinen Falles (D) schreiben wir in der Form

$$\delta \int \varkappa^c \left(\mathfrak{G} + \sqrt{-g}\,\frac{\varkappa}{2} F_{\nu\mu} F^{\nu\mu} + \varkappa\,\mathfrak{L}\right) d\overset{4}{x} = 0 \qquad (1)\mathrm{D}$$

(Formelnummern aus [4] und [5] kennzeichnen wir durch eine vorangestellte 4 bzw. 5; griechische Indizes sollen von 1 bis 4 laufen, und die laufenden Formelnummern sind mit den in [3] erklärten Kennbuchstaben der jeweiligen Feldgleichungen versehen). Hier sind $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{L}$ die Lagrange-Dichten des erweiterten Gravitationsfeldes und der Materie; *$\varkappa$ ist die als neue Feldfunktion dienende Gravitationszahl*, c eine vorläufig unbestimmte Konstante und $F_{\nu\mu}$ das aus einem Potentialvektor φ_ν herleitbare Maxwell-Feld:

$$F_{\nu\mu} = \varphi_{\mu|\nu} - \varphi_{\nu|\mu}. \qquad (2)$$

Bei Variation des Potentials φ_ν folgen aus (1) mit (2) die Maxwellschen Gleichungen in der erweiterten, von Ludwig [7] bei (16.4) gefundenen Form

$$F^{\mu\nu}{}_{\|\nu} + (1 + c)\,\sigma_{|\nu} F^{\mu\nu} = j^\mu \qquad (3)\mathrm{D}$$

$$\text{mit} \quad \sigma = \ln \varkappa \quad \text{und} \quad 2\sqrt{-g}\,j^\mu = -\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \varphi_\mu}. \qquad (4)$$

Betrachtet man wie bei 4(11) mit 4(12) den für die Kosmologie üblichen, räumlich homogenen und isotropen Ansatz

$$\sigma = \sigma(t), \qquad d s^2 = \varrho^2 \, d\Sigma^2 - d t^2 \tag{5}$$

mit

$$\varrho = \varrho(t), \qquad d\Sigma^2 = d x^2 + \sin^2 x \, (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta \, d\psi^2), \tag{6}$$

dann liefert (3) im einzelnen:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial}{\partial x} + 2\frac{\cos x}{\sin x}\right) F_t^{\,x} + \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right) F_t^{\,\vartheta} + \frac{\partial}{\partial\psi} F_t^{\,\psi} = j_t, \\
&\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\dot\varrho}{\varrho} + (1+c)\,\dot\sigma\right\} F_x^{\,t} + \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right) F_x^{\,\vartheta} + \frac{\partial}{\partial\psi} F_x^{\,\psi} = j_x, \\
&\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\dot\varrho}{\varrho} + (1+c)\,\dot\sigma\right\} F_\vartheta^{\,t} + \frac{\partial}{\partial x} F_\vartheta^{\,x} \qquad\qquad + \frac{\partial}{\partial\psi} F_\vartheta^{\,\psi} = j_\vartheta, \\
&\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\dot\varrho}{\varrho} + (1+c)\,\dot\sigma\right\} F_\psi^{\,t} + \frac{\partial}{\partial x} F_\psi^{\,x} + \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right) F_\psi^{\,\vartheta} = j_\psi.
\end{aligned}\right\} \tag{7}\text{D}$$

Indem wir nur *bei vorgegebener Metrik* die Ausbreitung elektromagnetischer Felder untersuchen, vernachlässigen wir deren Rückwirkung auf die Struktur des Raumes. Ob wir dabei keinen wesentlichen Fehler begehen, ist bisher nicht untersucht worden, kann also vorläufig nur *hypothetisch* vorausgesetzt werden. Die sehr schwierige Aufgabe, *strenge* Lösungen der kombinierten EINSTEIN-MAXWELLschen Feldgleichungen zu finden, ist bisher nur für gewisse Fälle *statischer* Felder [*1*] gelöst.

Beschränken wir uns durch die Vorschriften

$$\frac{\partial}{\partial\psi} = 0, \quad F_{\nu\psi} = 0 \quad (\nu = t, x, \vartheta) \quad \text{und} \quad j_\nu = 0$$

auf Vakuum-Felder, die um die Richtung $\vartheta = 0$ symmetrisch sind, dann folgt wegen (4)[I] und (5):

$$\left.\begin{aligned}
\varrho\,\varkappa^{-1-c} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho\,\varkappa^{1+c} F_{tx}) \sin^2 x + \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right) F_{x\vartheta} = 0, \\
\varrho\,\varkappa^{-1-c} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho\,\varkappa^{1+c} F_{t\vartheta}) - \frac{\partial}{\partial x} F_{x\vartheta} = 0
\end{aligned}\right\} \tag{8}\text{D}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial x} (\sin^2 x \, F_{tx}) + \left(\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right) F_{t\vartheta} = 0. \tag{9}\text{D}$$

2. Das Feld einer ruhenden Punktladung.

Für das *kugelsymmetrische* Feld einer ruhenden, bei $x = 0$ konzentrierten Ladung gilt in (8) und (9) sogar

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial\vartheta} \equiv 0 \quad \text{und} \quad F_{\nu\vartheta} \equiv 0, \\
&\text{also} \\
&\frac{\partial}{\partial x} (\sin^2 x \, F_{tx}) = \frac{\partial}{\partial t} (\varrho\,\varkappa^{1+c} F_{tx}) = 0 \quad \text{für} \quad x \neq 0;
\end{aligned}\right\} \tag{10}\text{D}$$

hierfür findet man sofort *eindeutig* die Lösung

$$F_{tx} = \left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{1+c} \frac{q}{\varrho \sin^2 x} \quad \text{mit} \quad q = \text{const.} \tag{11}$$ D

Integrieren wir von den MAXWELLschen Gleichungen in der mit (3) gleichwertigen Schreibweise

$$\left(\varkappa^{1+c} \sqrt{-g}\, F^{\mu\nu}\right)_{,\nu} = \varkappa^{1+c} \sqrt{-g}\, j^{\mu}$$

die mit $\mu = t$ über den ganzen dreidimensionalen Raum, so ergibt sich auf dem Wege über ein Oberflächenintegral aus (11) die *Gesamtladung*

$$Q = \int \sqrt{-g}\, j^t\, d\overset{3}{x} = -4\pi q \left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{1+c}. \tag{12}$$

Wegen (2) läßt sich das zu (11) führende *Potential* mit nur einer von Null verschiedenen Komponente schreiben, die mit (12) lautet:

$$\varphi_t = -\frac{Q}{4\pi} \frac{\cos x}{\varrho \sin x} \quad \text{mit} \quad Q = Q_0 \left(\frac{\varkappa_0}{\varkappa}\right)^{1+c} (Q_0, \varkappa_0 = \text{const}). \tag{13}$$ D

Um nach LUDWIG [7] S. 21 zu den auf eine *orthonormierte Basis* bezogenen Tensoren der elementaren Vektorrechnung überzugehen, dürfen wir im Falle der Metrik (6) ansetzen:

$$g^t_{(t)} = -1, \qquad g^x_{(x)} = \frac{1}{\varrho}, \qquad g^\vartheta_{(\vartheta)} = \frac{1}{\varrho \sin x}, \qquad g^\psi_{(\psi)} = \frac{1}{\varrho \sin x \sin \vartheta} \tag{14}$$

(vier Einheitsvektoren $g^\nu_{(\alpha)}$ mit je einer Komponente $\neq 0$). Damit lautet das Potential (13) im „Außenraum" einer ruhenden Ladung in der neuen Darstellung

$$\varphi_{(t)} = \frac{Q}{4\pi} \frac{\cos x}{\varrho \sin x} \quad \text{mit} \quad Q \varkappa^{1+c} = \text{const}. \tag{15}$$ D

Hieraus ist zu erkennen, daß die mit zeitlicher *Abnahme der Gravitationszahl* $\varkappa$ verbundene Zunahme der Ladung Q ein Anwachsen von Potential und Feld bewirkt, das *im ganzen Raum gleichzeitig* und im selben Maße erfolgt. Es ist also ganz anders, als wenn die Ladung Q auf andere Weise zunehmen würde, denn dieses würde sich in weiter Entfernung immer erst nachträglich bemerkbar machen (außerdem würde das Herbeiströmen neuer Ladungsmengen ein zusätzliches Feld verursachen).

Im Falle 4 (13) eines homogenen Raumes *negativer Krümmung* haben wir nur die Funktion $\sin x$ in (6) und allen folgenden Gleichungen durch $\mathfrak{Sin}\, x$ zu ersetzen, aus (15) wird daher:

$$\varphi_{(t)} = \frac{Q}{4\pi} \frac{\mathfrak{Cos}\, x}{\varrho\, \mathfrak{Sin}\, x} \quad \text{für} \quad d\Sigma^2 = dx^2 + \mathfrak{Sin}^2 x\, (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta\, d\psi^2). \tag{16}$$

3. Der HERTZsche Dipol.

Im „Außenraum" eines schwingenden *Dipols* machen wir den durch (8) und (9) nahegelegten Ansatz

$$\varphi_t = f'(t)\, g_t(x) \cos\vartheta, \quad \varphi_x = f(t)\, g_x(x) \cos\vartheta, \quad \varphi_\vartheta = -f(t)\, g_\vartheta(x) \sin\vartheta, \tag{17}$$

für (2) also:

$$\left.\begin{aligned} F_{tx} &= f'(t)\,\{g_x(x) - g_t'(x)\}\cos\vartheta, \\ F_{t\vartheta} &= f'(t)\,\{g_t(x) - g_\vartheta(x)\}\sin\vartheta, \\ F_{x\vartheta} &= f(t)\,\{g_x(x) - g_\vartheta'(x)\}\sin\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Damit zerfallen die Gln. (8) in

$$\varrho\, \varkappa^{-1-c} \frac{d}{dt}\{\varrho\, \varkappa^{1+c} f'(t)\} + k^2 f(t) = 0, \qquad k = \text{const} \tag{19) D}$$

und

$$\left.\begin{aligned} g_x'(x) - g_\vartheta''(x) + k^2\{g_t(x) - g_\vartheta(x)\} &= 0, \\ g_x(x) - g_\vartheta'(x) + \tfrac{1}{2} k^2 \sin^2 x\,\{g_t'(x) - g_x(x)\} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

während (9) durch (18) und (20) ebenfalls *erfüllt* ist. Bis auf einen in (17) hinzufügbaren, für (18) gleichgültigen Gradienten liefert (20) die *eindeutige* Lösung:

$$\left.\begin{aligned} &g_t(x) = \frac{1}{k^2}\left(\frac{1}{\sin^2 x} - \frac{\cos x}{\sin x}\frac{d}{dx}\right) g_\vartheta(x), \qquad g_x(x) = \frac{\cos x}{\sin x}\, g_\vartheta(x), \\ &\text{wobei } g_\vartheta(x) \text{ bestimmt ist durch } \quad g_\vartheta''(x) + k^2 g_\vartheta(x) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Hiermit liefert (17), wenn wir nur den Fall $g_\vartheta \sim e^{+ikx}$ betrachten, die unbestimmte Konstante in $f(t)$ hineinnehmen und durch (14) zur üblichen *Basisdarstellung* übergehen:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_{(t)} = f'(t)\left\{\frac{i}{k}\frac{\cos x}{\sin x} - \left(\frac{1}{k \sin x}\right)^2\right\} e^{ikx} \cos\vartheta, \\ &\varphi_{(x)} = f(t)\frac{\cos x}{\varrho \sin x}\, e^{ikx}\cos\vartheta, \qquad \varphi_{(\vartheta)} = -f(t)\frac{\sin\vartheta}{\varrho \sin x}\, e^{ikx}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Dieses Potential stimmt bei einer *Entwicklung* der *Amplituden nach Potenzen von* x tatsächlich mit dem altbekannten des HERTZschen Dipols überein, wenn nur der Abstand $r = x\varrho$ klein ist gegen den Weltradius ϱ, also für $x \ll 1$.

Aus (18) aber folgt durch (14) und (21) das „*longitudinale*" elektrische Feld

$$E = F_{(t)(x)} = \frac{2}{\varrho} f'(t)\left(\frac{i}{k} - \frac{\cos x}{k^2 \sin x}\right)\frac{\cos\vartheta}{\sin^2 x}\, e^{ikx}, \tag{23}$$

das „*transversale*" elektrische Feld

$$E_\perp = F_{(t)(\vartheta)} = \frac{1}{\varrho} f'(t)\left(1 + \frac{i}{k}\frac{\cos x}{\sin x} - \frac{1}{k^2 \sin^2 x}\right)\frac{\sin\vartheta}{\sin x}\, e^{ikx} \tag{24}$$

und das zu beiden „senkrechte" *Magnetfeld*

$$B = F_{(x)(\vartheta)} = \left(\frac{1}{\varrho}\right)^2 f(t)\left(\frac{k}{i} + \frac{\cos x}{\sin x}\right)\frac{\sin\vartheta}{\sin x}\, e^{ikx}. \tag{25}$$

In (20) bis (25) tritt der Unterschied zwischen den verschiedenen Expansionstheorien gar nicht zutage, denn er wirkt sich nur auf die für $f(t)$ geltende Gl. (19) aus, die mit $(4)^{\mathrm{I}}$ lautet:

$$f''(t) + \left\{\frac{\dot\varrho}{\varrho} + (1+c)\,\dot\sigma\right\} f'(t) + \left(\frac{k}{\varrho}\right)^2 f(t) = 0, \qquad k = \text{const.} \tag{26 D}$$

4. Die Zeitabhängigkeit bei konstanter Gravitationszahl.

Betrachten wir zuerst die EINSTEINsche Kosmologie (K), in der $\varkappa = \text{const}$ ist, so lautet (26) einfach:

$$f''(t) + \frac{\dot\varrho}{\varrho} f'(t) + \left(\frac{k}{\varrho}\right)^2 f(t) = 0. \tag{27 K}$$

Diese Gleichung hat die *strenge Lösung:*

$$f(t) = f_K\, e^{-i\chi(t)} \quad \text{mit} \quad f_K = \text{const}, \qquad \dot\chi = \frac{k}{\varrho}, \tag{28 K}$$

wobei das gewählte Vorzeichen in (22) zu *retardierten* Feldern führt.

Die Konstante k ist in den praktisch wichtigen Fällen ungeheuer groß, so daß es einen weiten Bereich solcher Werte von x gibt, für die gilt:

$$k^{-1} \ll x \ll 1. \tag{29}$$

In der hierdurch bestimmten HERTZschen „*Wellenzone*" dürfen wir ebenso wie in der „*Nahzone*" $kx \ll 1$ die Raumkrümmung noch unbeachtet lassen, also $\sin x = x$ setzen, andererseits schon $(k \sin x)^{-1}$ gegen Eins vernachlässigen. Das letztere wird deshalb erst recht gelten in der hier zu betrachtenden „*Fernzone*", wo man nicht mehr $\sin x$ mit x verwechseln darf; aus (23) bis (25) ergibt sich daher mit (28):

$$F_{(t)(\vartheta)} = F_{(x)(\vartheta)} = B, \qquad |F_{(t)(x)}| \ll |B| \quad \text{für} \quad kx \gg 1 \tag{30}$$

mit

$$B = \frac{k}{i}\left(\frac{1}{\varrho}\right)^2 f(t)\,\frac{\sin\vartheta}{\sin x}\, e^{ikx} = \frac{k f_K}{i\,\varrho^2}\,\frac{\sin\vartheta}{\sin x}\, e^{i(kx-\chi)}. \tag{31}$$

In (28) dürfen wir $\dot\chi$ als die während der kurzen Dauer einer Spektralanalyse konstante, nur in kosmischen Zeiten wie ϱ^{-1} veränderlichen Frequenz ansehen, also integrieren zu

$$\chi = \omega t \quad \text{mit} \quad \omega = \frac{k}{\varrho}. \tag{32}$$

Denn die relative Änderung von ω in einer Schwingungsperiode $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ ist praktisch immer verschwindend klein, weil die physikalisch wichtigen

Schwingungsfrequenzen ω sehr groß sind gegen die relative Zunahme des Weltradius:

$$\left|\frac{\dot{\omega}}{\omega}\right| \tau = \frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \frac{2\pi}{\omega} \ll 1 \quad \text{für} \quad k = \omega \varrho \gg \dot{\varrho}. \tag{33}$$

Bilden wir aus (1) nach der Vorschrift 4(7) den *Energietensor*, so lautet sein elektromagnetischer Anteil wie üblich

$$T_\alpha^\beta = F_{\alpha\nu} F^{\beta\nu} - \tfrac{1}{4} F_{\nu\mu} F^{\nu\mu} \delta_\alpha^\beta.$$

Benutzen wir sogleich dessen Projektion auf die bei (14) eingeführte *Vektorbasis*, so lauten davon die in der Wellen- und Fernzone bedeutungsvollen Komponenten, weil wir von (30) nur den Realteil $\frac{1}{2}(B + B^*)$ einsetzen dürfen:

$$T_{(t)(t)} = T_{(x)(x)} = T_{(t)(x)} = \tfrac{1}{4}(B + B^*)^2 = \tfrac{1}{2}|B|^2. \tag{34}$$

Dabei wurde über eine Schwingungsperiode gemittelt, so daß wegen (33) die Glieder $\frac{1}{4}B^2$ und $\frac{1}{4}(B^*)^2$ wegfielen. Der radial gerichtete *Energiestrom* $T_{(t)(x)}$ je Zeit- und Flächeneinheit ist also gleich der *Energiedichte* $T_{(t)(t)}$ und dem *Strahlungsdruck* $T_{(x)(x)}$ und beträgt wegen (30) bis (34) *im zeitlichen Mittel:*

$$S = T_{(t)(x)} = \tfrac{1}{2}|f_K|^2 \left(\frac{\omega}{\varrho}\right)^2 \left(\frac{\sin\vartheta}{\sin\varkappa}\right)^2. \tag{35 K}$$

5. Lösung mit zeitveränderlicher Gravitationszahl.

Die strenge Lösung (28) war nur möglich, weil die *Gravitationszahl* $\varkappa$ für die EINSTEINsche Kosmologie (K) konstant ist. Zur allgemeinen Lösung versuchen wir den Ansatz:

$$f(t) = a(t)\, e^{-i\chi(t)} \quad \text{mit} \quad \dot{\chi} = \frac{l}{\varrho}, \qquad l = \text{const} \neq k, \tag{36 D}$$

womit (26) liefert:

$$\ddot{a} - 2i\dot{a}\frac{l}{\varrho} + a\left(i\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} - \frac{l}{\varrho}\right)\frac{l}{\varrho} + \left[\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} + (1+c)\dot{\sigma}\right]\left(\dot{a} - i\,a\frac{l}{\varrho}\right) + \left(\frac{k}{\varrho}\right)^2 a = 0.$$

Fordern wir darin, daß die Funktion $a(t)$ und die Konstante l reell seien, dann folgt

$$2\frac{\dot{a}}{a} = -(1+c)\dot{\sigma}, \qquad \text{also} \qquad a^2 \sim \left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{1+c} \tag{37 D}$$

und damit

$$\left.\begin{aligned} l^2 - k^2 &= \left\{\frac{\ddot{a}}{a} + \frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\frac{\dot{a}}{a} + (1+c)\dot{\sigma}\frac{\dot{a}}{a}\right\}\varrho^2 \\ &= -\frac{1+c}{2}\left(\ddot{\sigma} + \frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\dot{\sigma} + \frac{1+c}{2}\dot{\sigma}^2\right)\varrho^2 = (1+c)\left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} - \frac{1-c}{4}\dot{\sigma}\right)\dot{\sigma}\,\varrho^2, \end{aligned}\right\} \tag{38 D}$$

wobei zum Schluß 4(24) mit $\varepsilon, \phi, b = 0$ benutzt wurde.

In Strenge ist also eine Lösung mit $l = \text{const}$ nicht möglich, praktisch wird aber die Differenz (38) höchstens in der Größenordnung von $\dot{\varrho}^2$ liegen. Denn in den linearen Modellen (L) muß nach 4(35) und 5(55) gelten:

$$\dot{\sigma} = \frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa} = -\frac{1}{c}\frac{\dot{\varrho}}{\varrho} \quad \text{mit} \quad c > 7; \tag{39 L}$$

und für die neuen Modelle (E) liefern die in [5] gefundenen Formeln, die wir hier bei (47) angeben werden: $\varrho|\dot{\sigma}| = \frac{3n\tau}{2t+\tau}\dot{\varrho}$, was niemals viel größer, in der heutigen Weltepoche sogar wesentlich kleiner als $\dot{\varrho}$ ist. Deshalb dürfen wir, wenn man sich wie bei (33) auf den praktisch wichtigen Fall $k \gg \dot{\varrho}$ beschränkt, (38) annähern durch $l = k$.

Die Zeitfunktion (36) mit (37) schreiben wir demnach:

$$f(t) \sim \left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{\frac{1+c}{2}} e^{-i\chi(t)} \quad \text{mit} \quad \dot{\chi} = \frac{k}{\varrho}, \tag{40 D}$$

so daß in (35) neben einer Änderung der vorläufig doch willkürlichen Amplitudenkonstanten nur der Faktor $\varkappa^{-1-c}$ anzubringen ist:

$$S = I\left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{1+c}\left(\frac{\omega}{\varrho}\frac{\sin\vartheta}{\sin\varkappa}\right)^2 \quad \text{mit} \quad I = \text{const.} \tag{41}$$

Diese Schreibweise für die je Zeiteinheit angestrahlte Energie umfaßt auch die Formel (35) der EINSTEINschen Kosmologie (K), denn sie geht für $\varkappa = \text{const}$ in jene über.

Auch die säkulare Änderung der meßbaren Frequenz $\omega = \dot{\chi}$ können wir durch eine allen Fällen gemeinsame Formel beschreiben, denn sie erfolgt sowohl in (32) als auch in (40) so, daß $\omega\varrho = \text{const}$ bleibt. Daraus folgt eine unmittelbare Beziehung zwischen dem Weltradius ϱ_e bei Aussendung des Lichtes und dem heutigen ϱ_0, wenn man das Verhältnis der beobachteten Frequenz ω zur ausgestrahlten ω_e kennt:

$$\boxed{\omega_e \varrho_e = \omega \varrho_0}. \tag{42}$$

Dieses bekannte Ergebnis ist auch unabhängig davon, ob es sich um die Strahlung eines Dipols oder einer sonstigen Lichtquelle handelt; und dasselbe gilt von der im Faktor $\left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{1+c}\left(\frac{\omega}{\varrho}\right)^2$ enthaltenen säkularen Zeitabhängigkeit von (41). Denn die *Zeitfunktion* $f(t)$ bzw. deren Ableitung hätten wir bereits in den *allgemeinen* Gln. (7) — mit $j_\alpha = 0$ — von den Feldkomponenten $F_{\alpha\beta}$ abspalten können; sie erfüllt also (19) und damit (40) *nicht nur im Falle eines Dipolfeldes*, sondern ebenso bei Quadrupol- und anderen Feldern.

6. Vergleich von Helligkeiten.

In der *Intensitätsformel* (41) könnten wir analog zu (12), wo wir die Konstante q des statischen Feldes mit der Gesamtladung Q seiner Quelle verknüpften, die Konstante I aus der Amplitude des felderzeugenden

Dipolstromes berechnen. Zur praktischen Auswertung weitaus wichtiger ist es aber, sie durch ein passendes Maß für die *absolute Helligkeit* der Lichtquelle auszudrücken. Als solches benutzen wir den Energiestrom A, der in einem gewissen Einheitsabstand a herrschen würde, wenn sich das Licht ohne Änderung der Frequenz in einem euklidischen Raume bei konstanter Gravitationszahl ungestört bis dahin ausbreiten könnte:

$$A = I\left(\frac{1}{\varkappa_e}\right)^{1+c}\left(\frac{\omega_e}{a}\sin\vartheta\right)^2 \tag{43}$$

[darin ist $\varkappa_e$ die Gravitationszahl bei Aussendung des Lichtes und ω_e wie in (42) die Eigenfrequenz der Lichtquelle].

Wählen wir für a den in der Astronomie üblichen Wert

$$a = 10\ \text{Parsec} \approx 3 \cdot 10^{14}\,\text{km},$$

dann ist (43) für nicht allzu ferne Objekte (in der heutigen Weltepoche sicher für solche innerhalb unserer Milchstraße) der im Abstand a von ihnen tatsächlich herrschende Energiestrom. Die bei (43) gegebene Definition ist aber für *beliebig entfernte Lichtquellen aus jeder Weltepoche* anwendbar, und (41) lautet damit:

$$\boxed{S = \left(\frac{\varkappa_e}{\varkappa_0}\right)^{1+c}\left(\frac{\omega}{\omega_e}\right)^2\left(\frac{a}{\varrho_0 \sin x}\right)^2 A}\,. \tag{44}$$

Da hierbei der Richtungsfaktor $\sin^2\vartheta$ herausfiel, gilt zwischen der beobachteten Leuchtkraft S und der „absoluten" A auch für jede aus vielen Dipolen zusammengesetzte Lichtquelle die Beziehung (44). In dieser sind $\varkappa_0$ und ϱ_0 die heutigen Werte von Gravitationszahl und Weltradius; und es fällt auf, daß der Weltradius ϱ_e bei Aussendung des Lichtes in (44) nicht unmittelbar vorkommt.

Wissen wir von *mehreren Lichtquellen*, daß sie dank genügender Übereinstimmung im inneren Aufbau dieselbe Lichtmenge ($A = \text{const}$) in derselben Farbe ($\omega_e = \text{const}$) aussenden, dann müssen sich ihre beobachtbaren Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \ldots$ und Leuchtkräfte $S_1, S_2, \ldots$ nach (44) wie folgt verhalten:

$$\text{für}\quad \left.\begin{aligned} &(\omega^2\varkappa_e^{1+c})_1 : (\omega^2\varkappa_e^{1+c})_2 : \cdots = S_1\sin^2 x_1 : S_2 \sin^2 x_2 : \cdots \\ &A_1 = A_2 = \cdots, \qquad (\omega_e)_1 = (\omega_e)_2 = \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Um aus den *Meßwerten* $\omega_1, S_1, \omega_2, S_2, \ldots$ auf die *Abstandskoordinaten* $x_1, x_2, \ldots$ zu schließen, müssen wir also erst die zugehörigen Werte von $\varkappa_e$ bestimmen, wozu wir explizite Formeln für die zeitliche Veränderlichkeit von Weltradius ϱ und Gravitationszahl $\varkappa$ brauchen.

Nach 4(35) mit 4(44) und 5(55) gilt für die *linearen Modelle* (L):

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{mit} \quad \varrho_0 \ll t_0 \quad \text{und} \quad \frac{\varkappa}{\varkappa_0} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\frac{1}{c}} \quad \text{mit} \quad c > 7; \tag{46 L}$$

dagegen entnehmen wir für die *neuen Modelle* (E), die nach 4(3) durch $c=0$ gekennzeichnet sind, aus den Gln. 5(27, 21, 23, 28, 15):

$$\left.\begin{array}{l}\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^3=\left(1+\frac{\tau}{t}\right)\left(\frac{t}{t_0}\right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{\varkappa}{\varkappa_0}=\left(1+\frac{\tau}{t}\right)^n \\ \text{mit} \\ \qquad\qquad \tau \ll t_0 \ll \varrho_0 \quad \text{und} \quad n \approx 1\end{array}\right\} \text{für } c=0. \qquad (47)\,\mathrm{E}$$

Aus (47) ergeben sich auch die Formeln des ausgezeichneten Falles (F), wenn wir nach 5(57) setzen:

$$n=\frac{2}{\sqrt{3}}=1{,}15; \qquad (48)\,\mathrm{F}$$

und nach 5(30) erhalten wir die EINSTEINsche Kosmologie (K) durch den Grenzübergang zu

$$\tau=0. \qquad (49)\,\mathrm{K}$$

Mit der in allen Fällen gültigen Formel (42) erhalten wir aus (46):

$$\left(\frac{\varkappa_e}{\varkappa_0}\right)^{1+c}=\left(\frac{\varrho_0}{\varrho_e}\right)^{1+\frac{1}{c}}=\left(\frac{\omega_e}{\omega}\right)^{1+\frac{1}{c}}, \qquad (50)\,\mathrm{L}$$

so daß (45) für die *linearen* Modelle (L) lautet:

$$S_1 \sin^2 x_1 : S_2 \sin^2 x_2 : \cdots = \omega_1^{1-\frac{1}{c}} : \omega_2^{1-\frac{1}{c}} : \cdots. \qquad (51)\,\mathrm{L}$$

Für die *anderen* Modelle aber folgt aus (47):

$$\frac{t}{t_0}=\sqrt{\left(\frac{\tau}{2t_0}\right)^2+\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^3}-\frac{\tau}{2t_0} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\varkappa}{\varkappa_0}\right)^{1/n}=\left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^3\left(\frac{t_0}{t}\right)^2, \qquad (52)\,\mathrm{E}$$

mit (42) wird also

$$\frac{\varkappa_e}{\varkappa_0}=\left(\frac{\omega}{\omega_e}\right)^{3n}\left\{\sqrt{\left(\frac{\tau}{2t_0}\right)^2+\left(\frac{\omega}{\omega_e}\right)^3}-\frac{\tau}{2t_0}\right\}^{-2n} \quad \text{für} \quad c=0. \qquad (53)\,\mathrm{E}$$

Bei Kenntnis der neuartigen Konstanten τ, die wir bei 5(58) zwischen $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{10}$ des heutigen Weltalters t_0 eingrenzen konnten, läßt sich damit (45) auch für die Modelle (E) zum Vergleich der *Abstandskoordinaten* x_i benutzen. Dabei sei daran erinnert, daß diese zeitlich konstant sind wegen der bei 4(14) gemachten Voraussetzung im Koordinatensystem *ruhender Materie*. Grundsätzlich könnten wir also — wenn wir zur gedanklichen Vereinfachung die bisherigen, der jeweiligen Lichtquelle angepaßten Polar-Koordinaten auf die des Beobachters beziehen — jedem Weltkörper (Spiralnebel) einen bestimmten Wert von x zuschreiben, wenn wir den eines einzigen bestimmen könnten. Gerade dies stößt, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, auf die allergrößten Schwierigkeiten, so daß man (45) vorerst *nur in der euklidischen Näherung* auswerten kann, also durch Angabe des säkular veränderlichen Abstandes $r=\varrho x \approx \varrho \sin x$ statt der Konstanten x.

7. Andere Probleme der Lichtausbreitung.

Mit dem Vergleich (45) verschieden entfernter Lichtquellen gleicher innerer Beschaffenheit *durch denselben Beobachter* darf nicht verwechselt werden das ganze andere Problem, das von einer Quelle ausgehende Licht *auf seinem Wege durch den Raum* zu verfolgen. In (44) bleiben dabei $\mathfrak{a}, A, \omega_e, \varkappa_e = \text{const}$, während ϱ_0 und $\varkappa_0$ durch die Veränderlichen ϱ und $\varkappa$ zu ersetzen sind, die wir als Funktion der Abstandskoordinate x ansehen können. Benutzen wir auch (42) in der entsprechenden Form

$$\omega\varrho = \omega_e \varrho_e = \text{const},$$

dann ist (44) zu ersetzen durch

$$S = \left(\frac{\varkappa_e}{\varkappa}\right)^{1+c} \left(\frac{\omega}{\omega_e} \frac{\mathfrak{a}}{\varrho \sin x}\right)^2 A = \frac{\text{const}}{\varkappa^{1+c} \varrho^4 \sin^2 x}, \tag{54}$$

was vom Weltradius ϱ *in ganz anderer Weise* abhängt als im dortigen Problem.

Betrachtet man wie bei (16) den *hyperbolisch* gekrümmten Raum, so ist in allen Ergebnissen nur $\sin x$ durch $\mathfrak{Sin}\, x$ zu ersetzen, so daß etwa (54) lautet:

$$S = \left(\frac{\varkappa_e}{\varkappa}\right)^{1+c} \left(\frac{\omega}{\omega_e} \frac{\mathfrak{a}}{\varrho\, \mathfrak{Sin}\, x}\right)^2 A; \tag{55}$$

an den Betrachtungen im Anschluß an (46) ist dagegen nichts zu ändern.

Ferner sei bemerkt, daß man das für die *Zeitdauer der Lichtausbreitung* in jedem kosmologischen Modell maßgebende Gesetz:

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\varrho}}, \tag{56}$$

das aus (5) mit (6) durch $ds = 0$ mit $d\vartheta = d\psi = 0$ folgt, ebenso einfach aus unserer *expliziten Darstellung* (31) des Dipolfeldes gewinnen kann. Denn die Gleichung $kx - \chi = \text{const}$ für die Flächen gleicher Phase führt wegen (40) zu $\dot{x} = \varrho^{-1}$; und weil darin die Konstante k nicht mehr vorkommt, also keine Dispersion eintritt, ist diese Phasengeschwindigkeit gleich der gesuchten Geschwindigkeit des Energiestromes.

Für die linear expandierenden Modelle (L) liefert (56) mit (46) *bei festem heutigen Beobachter*:

$$x = \int_{t_e}^{t_0} \frac{dt}{\varrho(t)} = \frac{t_0}{\varrho_0} \int_{\varrho_e}^{\varrho_0} \frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{t_0}{\varrho_0} \ln\left(\frac{\varrho_0}{\varrho_e}\right),$$

wegen (42) also

$$\varrho_0 x = t_0 \ln\left(\frac{\omega_e}{\omega}\right). \tag{57 L}$$

Für die anderen Modelle ergibt sich aus (47) entsprechend:

$$x = \frac{\sqrt[3]{t_0^2}}{\varrho_0} \int_{t_e}^{t_0} \frac{dt}{\sqrt[3]{t(t+\tau)}} \approx 3 \frac{t_0}{\varrho_0} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{\omega}{\omega_e}} \left(1 + \frac{2\tau}{t_0} \sqrt{\frac{\omega_e}{\omega}}^{3} \right)^{-1} \right\}, \tag{58 E}$$

wobei wir zur Vermeidung elliptischer Integrale zwischen den für $t_e \ll \tau$ und $t_e \gg \tau$ geltenden Näherungen möglichst einfach *interpoliert* haben. In der neuen, vom Intensitätsvergleich (45) unabhängigen Beziehung (57) bzw. (58) tritt als Veränderliche nur das Frequenzverhältnis $\omega : \omega_e$ auf, sie liefert daher noch besser als (45) die *Verhältnisse* $x_1 : x_2 : \cdots$ zwischen den Abstandskoordinaten heute beobachteter Weltkörper. Für deren *Absolutwerte* $x_1, x_2, \ldots$ brauchten wir jedoch wiederum das Verhältnis der heutigen Werte ϱ_0 und t_0 von Weltradius und -alter. Die Möglichkeiten zu dessen Bestimmung sollen in der folgenden Arbeit besprochen werden; sie werden sich als *äußerst unzureichend* herausstellen.

Ebenso wie die Frequenz- und Ausbreitungsformeln (42) und (56) haben auch den Intensitätsverlauf (35) schon mehrere Verfasser angegeben, vor allem M. v. LAUE [*6*]. Neu ist hier nur ihre Herleitung aus der strengen Lösung der MAXWELLschen Gleichungen fürs Dipolfeld und ihre Ausdehnung auf die *erweiterte Gravitationstheorie* von JORDAN [*2*] und LUDWIG [*7*].

Herrn Professor LUDWIG bin ich für sein förderndes Interesse an dieser von ihm angeregten Arbeit sehr dankbar; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre finanzielle Ermöglichung, Herrn Dipl.-Physiker H. ROLLNIK für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur.

[*1*] EHLERS, J.: Z. Physik **140**, 394 (1955). — [*2*] JORDAN, PASCUAL: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1952 und 1955. — [*3*] JUST, K.: Z. Physik **140**, 485 (1955). — [*4*] JUST, K.: Z. Physik **140**, 648 (1955). — [*5*] JUST, K.: Z. Physik **141**, 592 (1955). — [*6*] LAUE, M. v.: Naturwiss. **41**, 25 (1954). — [*7*] LUDWIG, GÜNTHER: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951.

Dr. K. JUST, Berlin-Steglitz, Berlinickestraße 14/15.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 277—296 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen.

Zum Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff.

Von

G. Falk und A. Mann.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 10. Juni 1955.)

Nach Messungen von Becker und Stehl zeigt Wasserstoff bei tiefen Temperaturen eine Abhängigkeit der Viskosität vom Mischungsverhältnis zwischen Para- und Ortho-Modifikation, die der theoretischen Vorausberechnung von Halpern und Gwathmey widerspricht. Die Rechnungen sind indessen mit Unsicherheiten behaftet, deren Einfluß auf das Ergebnis nicht leicht übersehbar ist. Es wird nachgewiesen, daß die experimentellen Daten eine Erklärung des Zähigkeitsverhaltens von Wasserstoff allein auf Grund des quantenmechanischen Austauscheffektes beim Stoß zwischen gleichen Molekülen nicht zulassen.

A. Einleitung und Problemstellung.

1. Ein aus n (gleichen oder verschiedenen) Fermionen zusammengesetztes Teilchen verhält sich wie ein Fermion, wenn n ungerade, wie ein Boson, wenn n gerade ist. Diese Aussage bezieht sich auf *sämtliche* Freiheitsgrade des Teilchens. Sie hat jedoch im allgemeinen nur dann physikalisch einfach übersehbare Konsequenzen, wenn sie sich zu einer definiten Aussage über die Symmetrie-Eigenschaften der Zustandsfunktionen (eines Systems aus zwei solchen Teilchen) in Abhängigkeit von einem kleinen Teil der Freiheitsgrade, insbesondere von den *Schwerpunktskoordinaten* der Teilchen, fortsetzen läßt. Dies ist z.B. dann möglich, wenn man sich auf Wechselwirkungen zwischen den zusammengesetzten Teilchen beschränkt, bei denen ihre inneren Zustände nicht geändert werden. Genauer gilt der von Ehrenfest und Oppenheimer[1] herrührende, hier leicht verschärfte*

Satz: Treten zwei gleichartig aus n Fermionen zusammengesetzte Teilchen in Wechselwirkung derart, daß dabei der innere Zustand der beiden Teilchen sich nicht ändert, so sind bei geradem (ungeradem) n die das Verhalten des Gesamtsystems beschreibenden Wellenfunktionen in bezug auf Permutationen der Schwerpunktskoordinaten:

1. stets symmetrisch (antisymmetrisch), wenn sich beide Teilchen im selben inneren Zustand befinden,

* Ein Beweis dieses Satzes sowie eines weiteren, auf den die Überlegungen dieser Arbeit ebenfalls gestützt werden können, findet sich in G. Falk, Z. Physik **142**, 297 (1955).

[1] Ehrenfest, P., u. J. R. Oppenheimer: Phys. Rev. **37**, 333 (1931).

2. zur Hälfte aller Fälle symmetrisch und zur Hälfte antisymmetrisch, wenn sich die beiden Teilchen in verschiedenen inneren Zuständen befinden.

In Praxi bedeutet „Erhaltung der inneren Zustände" natürlich, daß die mit den Zustandsfunktionen des ungestörten Systems gebildeten Diagonal-Elemente der Gesamtenergie (einschließlich Wechselwirkungsanteil) groß sind gegenüber den nicht-diagonalen Matrix-Elementen.

Hier wird dieser Satz auf Stoßprozesse angewandt, wobei sich die genannten Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen in der Intensitätsverteilung der gestreuten Teilchen auswirken*.

2. Sind die stoßenden Teilchen Moleküle eines Gases, so bietet sich (unter anderem) in der Zähigkeit eine Größe, die von der Streuverteilung und damit nach Ziff. 1 von der Quantenkinematik abhängt[2]. Halpern und Gwathmey wiesen als erste auf die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung des Zusammenhanges von Quantenkinematik und Zähigkeit an Para- und Ortho-Wasserstoff hin[3]. Da sich die H_2-Molekel wie ein Boson verhält, erfolgt nach dem Satz von Ehrenfest und Oppenheimer der Stoß zweier Wasserstoffmoleküle in gleichen inneren Zuständen mit symmetrischer, in verschiedenen inneren Zuständen zur Hälfte aller Fälle mit symmetrischer und zur Hälfte mit antisymmetrischer Wellenfunktion (in bezug auf die Schwerpunktskoordinaten der Molekeln).

3. Halpern und Gwathmey verwenden statt dessen die Regel, daß der Stoß zweier H_2-Molekeln in gleichen inneren Zuständen mit symmetrischer und in verschiedenen inneren Zuständen mit *unsymmetrischer* Wellenfunktion erfolgt. Diese Aussage bedarf zwar im Prinzip obiger Korrektur, für das vorliegende Problem kann sie indessen verwendet werden. Denn die gaskinetischen Größen hängen nur von *Integralen* über die Streuintensitäten ab, und man überzeugt sich, daß die wesentlichen Schlüsse dieser Arbeit gerade auf einer Integralbildung beruhen[4], für welche der fragliche Unterschied in *Strenge* verschwindet.

4. Die Bestimmung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Stoßvorgang und Zähigkeit erfolgt bei Halpern und Gwathmey in folgenden Schritten:

* Der Satz ist auch auf Elementarteilchen selbst anwendbar, wenn unter Schwerpunktskoordinaten einfach die Lagekoordinaten verstanden werden und der Spin die inneren Freiheitsgrade repräsentiert. Für Stoßprozesse zwischen Fermionen liefert er dann die bekannte Anweisung, daß $^1/_4$ der Stöße mit (in bezug auf die Lagekoordinaten) symmetrischen und $^3/_4$ mit antisymmetrischen Wellenfunktionen erfolgen.

[2] Massey, H. S. W., u. B. C. O. Mohr: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser A **141**, 434 (1933).

[3] Halpern, O., u. E. Gwathmey: Phys. Rev. **52**, 944 (1937).

[4] Nämlich auf Gl. (8.4) für $r = 2$.

1. Wird vorausgesetzt, daß zwischen allen H_2-Molekülen dasselbe Potential herrscht, so daß nur zwei Streuverteilungen auftreten: $|f^s|^2$ für Stöße zwischen Molekeln in gleichen und $\frac{1}{2}|f^s|^2 + \frac{1}{2}|f^a|^2$ für Stöße zwischen Molekeln in verschiedenen inneren Zuständen. Die Viskosität des Wasserstoffes ist dann lediglich eine Funktion der Wahrscheinlichkeit x, mit der $|f^s|^2$ auftritt, d.h. mit der im Gas Moleküle im gleichen inneren Zustand zusammenstoßen. x ist als Funktion (z.B.) der Para-Konzentration γ und der Temperatur T darstellbar.

2. Die Abhängigkeit der Viskosität von γ und T wird aus der ENSKOG-CHAPMANschen Zähigkeitsformel für ein *einheitliches* Gas gewonnen, dessen (hypothetischen) Molekülstößen die Streuverteilung

$$x|f^s|^2 + (1-x)\{\tfrac{1}{2}|f^s|^2 + \tfrac{1}{2}|f^a|^2\},$$

d.h. der Mittelwert der unter 1. genannten Fälle zugeordnet wird.

3. Die Streuamplituden f^s und f^a [bzw. $f(\Theta, k) = \frac{1}{2}(f^s + f^a)$] werden mit dem Potential harter Kugeln bestimmt.

5. In den numerischen Ergebnissen beschränken sich HALPERN und GWATHMEY, um von der Potentialwahl relativ unabhängig zu werden, auf Temperaturen über 70° K. Eine zweite Berechnung, die bis auf Verwendung eines $(r^{-12} - r^{-6})$-Potentials genau das Verfahren von Ziff. 4 übernimmt, wurde von MIYAKO[5] für das Temperaturgebiet von 15° bis 20° K durchgeführt.

Die numerischen Ergebnisse liefern ein *Absinken* der Viskosität mit wachsendem Para-H_2-Gehalt. Der relative Zähigkeitsunterschied von reinem Para-Wasserstoff und einem Normalgemisch (75% Ortho-H_2) sollte von der Größenordnung 10% sein.

6. Messungen von BECKER und STEHL[6] liefern aber nicht nur eine kleinere Größenordnung, sondern sogar umgekehrtes Vorzeichen des Effektes: Reiner Para-Wasserstoff hat eine größere Zähigkeit als ein Normalgemisch. Dem genannten Experiment entnehmen wir für die Zwecke der vorliegenden Arbeit folgende wesentliche Eigenschaften der Kurve $\eta(\gamma)$ (Zähigkeit als Funktion der Para-H_2-Konzentration):

$$\text{I. } \frac{d\eta}{d\gamma} > 0, \quad \text{II. } \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\gamma} < 10^{-1}, \quad \text{III. } \frac{d^2\eta}{d\gamma^2} < 0, \quad \left(\frac{1}{4} \leq \gamma \leq 1\right).$$

7. Die scharfe Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie zwingt zur Prüfung des (in Ziff. 4 skizzierten) theoretischen Ansatzes. Im einzelnen verläuft die Untersuchung folgendermaßen: Zunächst wird gezeigt, daß ein Gasgemisch, das Ziff. 4.1 genügt (in dem es also nur zwei verschiedene Streuverteilungen gibt), niemals die Bedingungen

[5] MIYAKO, R.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **24**, 852 (1942).
[6] BECKER, E. W., u. O. STEHL: Z. Physik **133**, 615 (1952).

I bis III (Ziff. 6) erfüllen kann. Abschnitt C behandelt sodann den Einfluß zustandsabhängiger Potentiale zwischen den Wasserstoffmolekülen. Von den theoretisch gewonnenen Potentialen wird nachgewiesen, daß ihre Berücksichtigung bereits die Eigenschaft I nicht befriedigt. Abschnitt D schließlich enthält einige Bemerkungen über die Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate.

B. Zustandsunabhängige Potentiale.

8. Im Hinblick auf das vorliegende Problem ist der Wasserstoff als mehrkomponentiges Gasgemisch aufzufassen, dessen Komponenten durch die einzelnen Molekülzustände definiert sind. Daher ist das in Ziff. 4.2 geschilderte Verfahren zu ersetzen durch den Ausdruck der ENSKOG-CHAPMANschen Theorie, welcher die Zähigkeit eines Gasgemisches als Funktion der Konzentrationen $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$ und der Streuverteilungen $|f_{ij}(\Theta, k)|^2$ $(i, j = 1, \ldots, n)$ der n Gaskomponenten (Molekülsorten) beschreibt[7]:

$$\eta = \frac{\begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} \ldots & G_{1n} & 1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ G_{n1} & \cdot \quad \ldots & G_{nn} & 1 \\ 1 & \cdot \quad \ldots & 1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} G_{11} & \cdot \ \ldots & G_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ G_{n1} & \cdot \ \ldots & G_{nn} \end{vmatrix}}. \tag{8.1}$$

Die Determinanten-Elemente G_{ij} werden dabei durch folgende sukzessive Formelreihe definiert:

$$G_{ij} = -\frac{8}{3KT} \cdot \frac{1}{\gamma_i} \sum_{l=1}^{n} \gamma_l \left[\Omega_{il}^{(1)} (\delta_{ij} - \delta_{lj}) + \frac{3}{10} \Omega_{il}^{(2)} (\delta_{ij} + \delta_{li})\right] \tag{8.2}$$

$$\Omega_{ij}^{(r)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\, k_0^{2(r+2)}} \int_0^\infty d\,k\, k^{2r+3}\, e^{-\frac{k^2}{k_0^2}}\, Q_{ij}^{(r)}(k); \qquad k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{m\,K\,T} \tag{8.3}$$

$$Q_{ij}^{(r)}(k) = 2\pi \int_0^\pi |f_{ij}(\Theta, k)|^2\, (1 - \cos^r \Theta) \sin \Theta\, d\,\Theta. \tag{8.4}$$

Dabei bezeichnen

Θ = Streuwinkel der Teilchen im Schwerpunktssystem,
$\hbar\, k$ = Relativimpuls der Stoßpartner,
$f_{ij}(\Theta, k)$ = Streuamplitude zwischen Teilchen der Sorte i und j,
K = BOLTZMANN-Konstante, m = Molekülmasse.

Jede Stoßmöglichkeit zwischen den Molekülen wird durch ein Indexpaar $i\,j$ beschrieben. Formel (8.2) ist bereits auf Gaskomponenten

[7] CURTISS, C. F., u. J. O. HIRSCHFELDER: J. Chem. Phys. **17**, 550 (1949).

mit *gleichem Molekulargewicht* spezialisiert. Die Bildung (8.4) heißt für $r=1$ bekanntlich „Wirkungsquerschnitt für Diffusion" und für $r=2$ „Wirkungsquerschnitt für Viskosität".

Bei genügend tiefen Temperaturen (bei denen sich praktisch alle H_2-Molekeln in den Grundzuständen der Para- oder Ortho-Modifikation befinden) liegt also im Fall des Wasserstoffes ein 10-komponentiges Gas vor, da jeder innere Zustand eine „Molekülsorte" repräsentiert. Von den γ_j läßt sich allerdings nur eines unabhängig wählen, etwa das zum Para-Anteil gehörige $\gamma_1=\gamma$, während die neun Ortho-Komponenten stets mit gleicher Konzentration $\gamma_2=\cdots=\gamma_{10}=\frac{1-\gamma}{9}$ auftreten.

9. Wir treffen nun die Voraussetzung

$$|f_{ij}|^2=\tfrac{1}{2}|f^s|^2+\tfrac{1}{2}|f^a|^2 \quad \text{für} \quad i\neq j, \quad |f_{ii}|^2=|f^s|^2 \quad (i,j=1,\ldots,10), \tag{9.1}$$

deren physikalischer Inhalt offensichtlich der ist, daß sich für den Stoß einzig die Unterscheidung „verschieden" oder „gleich" als wesentlich erweist. Die Form der Funktionen f^s und f^a ist für das folgende völlig belanglos. Die mit (9.1) gebildeten Ausdrücke (8.3) bezeichnen wir mit $\Omega^{(1)}$, $\Omega_u^{(2)}$ und $\Omega_s^{(2)}$*.

Als Folge der Voraussetzung (9.1) sowie der Tatsache, daß von den Konzentrationen nur $\gamma_1=\gamma$ frei veränderlich ist, werden in den Determinanten von (8.1) alle nicht-diagonalen Elemente untereinander gleich, ebenso in der Diagonalen alle bis auf das erste. Wie in Anhang 1 gezeigt wird, läßt sich die Zähigkeitsformel des Gemisches dann auf die Form bringen

$$\eta=\eta_P\left\{1+\frac{4}{5KT}(\Omega_s^{(2)}-\Omega_u^{(2)})\,(1-\gamma)\,g(\gamma)\right\}, \tag{9.2}$$

wobei $g(\gamma)$ eine im ganzen Intervall $0\leq\gamma\leq 1$ *positive* Funktion ist und η_P die Viskosität der reinen Para-Komponente ($\gamma=1$) bezeichnet.

10. Die Eigenschaft I (Ziff. 6) besagt, daß die Zähigkeit des Gemisches eine monoton wachsende Funktion der Para-Konzentration ist. Wenn Gl. (9.2) dieses Verhalten darstellen soll, muß also [da $g(\gamma)$ positiv ist]

$$\Omega_u^{(2)}>\Omega_s^{(2)} \tag{10.1}$$

sein, eine Bedingung, die dem für das $(r^{-12}-r^{-6})$-Potential erhaltenen numerischen Ergebnissen von Miyako (Ziff. 5) bereits widerspricht. Mit Hilfe der Eigenschaften II und III lassen sich aber viel weitergehende Schlüsse *unabhängig von jeder Potentialwahl* ziehen.

* $\Omega^{(1)}$ wird nur unter Verwendung von $|f_{ij}|^2$ $(i\neq j)$ gebildet, da $\Omega_{ii}^{(1)}$ in der Theorie nicht vorkommt. Die Bildung von $\Omega_u^{(2)}$ erfolgt mit $|f_{ij}|^2$ $(i\neq j)$, die von $\Omega_s^{(2)}$ mit $|f_{ii}|^2$.

Zunächst fordert II, wie man durch Differentiation von (9.3) bestätigt, an der Stelle $\gamma = 1$:

$$\frac{4}{5KT}\left(\Omega_u^{(2)} - \Omega_s^{(2)}\right) \cdot g(1) < 10^{-1}.$$

Nach Anhang 1 ist aber $g(1) = 5KT/(4\Omega_s^{(2)})$, woraus

$$\frac{\Omega_u^{(2)} - \Omega_s^{(2)}}{\Omega_s^{(2)}} < 10^{-1} \tag{10.2}$$

folgt. Nun ist weiter

$$\left(\frac{d^2\eta}{d\gamma^2}\right)_{\gamma=1} = \frac{8}{5KT}\left(\Omega_u^{(2)} - \Omega_s^{(2)}\right) \cdot \eta_P \cdot g'(1) \tag{10.3}$$

mit

$$g'(1) = g(1)\left[\frac{8}{9} \cdot \frac{\frac{8}{3}\Omega^{(1)}}{\frac{8}{3}\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\Omega_u^{(2)}} + \frac{8}{9} \cdot \frac{\frac{4}{5}\Omega_s^{(2)}}{\frac{8}{3}\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\Omega_u^{(2)}} \times \right.$$
$$\left. \times \left(1 - \frac{5}{4}\frac{\Omega_u^{(2)} - \Omega_s^{(2)}}{\Omega_s^{(2)}}\right) + 2\frac{\Omega_u^{(2)} - \Omega_s^{(2)}}{\Omega_s^{(2)}} \cdot \frac{\frac{8}{3}\Omega^{(1)} - \frac{1}{9} \cdot \frac{4}{5}\Omega_s^{(2)}}{\frac{8}{3}\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\Omega_u^{(2)}}\right].$$

Die drei in der Klammer des letzten Ausdruckes auftretenden Summanden sind aber alle positiv: der erste trivialerweise, der zweite wegen (10.2), der dritte, weil überdies $\Omega^{(1)}$ und $\Omega_s^{(2)}$ von gleicher Größenordnung sind. Zusammen mit (10.1) liefert (10.3) also einen positiven Wert der zweiten Ableitung — im Widerspruch zur Bedingung III.

Wir haben somit das Resultat: Die Eigenschaften I bis III des Experimentes von Becker und Stehl schließen jede Erklärung des Zähigkeitseffektes aus, die den Stoß zwischen H_2-Molekeln in beliebigen Zuständen mit demselben Potential und nur mit der zustandsabhängigen Kinematik des Satzes von Ehrenfest und Oppenheimer beschreibt — gleichgültig welche spezielle Form das Potential auch haben mag.

C. Einfluß zustandsabhängiger Potentiale.

11. Die letzte Bemerkung (einer notwendigen Erhöhung der Anzahl der Streuverteilungen) führt zwangsläufig zur Verwendung *zustandsabhängiger Potentiale*, d.h. von Potentialen, die den verschiedenen Stoßpaarungen der einzelnen (durch ihre inneren Zustände unterschiedenen) Molekülsorten zugeordnet sind.

Zunächst fragen wir danach, wieviel *verschiedene* Potentiale es für die einzelnen Stoßkombinationen des 10-komponentigen Para-Ortho-Wasserstoffgases gibt. Stellt man dazu die Gleichung für die Relativbewegung zweier Moleküle auf, so erhält man, wie in Anhang 2 gezeigt wird, wenn $\mathfrak{R}$ den Abstandsvektor der Molekülschwerpunkte und $\mathfrak{r}_1$ bzw. $\mathfrak{r}_2$ die (inneren) Relativkoordinaten des ersten bzw. zweiten Moleküls bezeichnen (E = Stoßenergie):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{R}} + (l_1 m_1 l_2 m_2 | V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) | l_1 m_1 l_2 m_2)\right]\psi(\mathfrak{R}) = E\psi(\mathfrak{R}). \tag{11.1}$$

Das Matrixelement

$$\left.\begin{aligned}&(l_1 m_1 l_2 m_2 | V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) | l_1 m_1 l_2 m_2)\\ &= \int r_1^2 dr_1 \cdot d(\cos\Theta_1)\, d\Phi_1 \int r_2^2 \cdot dr_2\, d(\cos\Theta_2)\, d\Phi_2\, \varrho_1^2(r_1) \times\\ &\quad \times |Y_{l_1}^{m_1}(\Theta_1, \Phi_1)|^2 \varrho_2^2(r_2) \cdot |Y_{l_2}^{m_2}(\Theta_2, \Phi_2)|^2 V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2),\end{aligned}\right\} \quad (11.2)$$

in dem $Y_{l_i}^{m_i}(\Theta, \Phi)$ die auf 1 normierten Kugelfunktionen bedeuten, stellt dabei das (effektive) Potential für den Stoß zwischen Molekülen in den durch $l_1 m_1$ bzw. $l_2 m_2$ gekennzeichneten inneren Zuständen der Moleküle dar. (11.2) ist also das gesuchte zustandsabhängige Potential.

Aus (11.2) folgt unmittelbar, daß es [unabhängig von $V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$] für $l_1, l_2 \leq 1$ höchstens sechs verschiedene Effektivpotentiale gibt; denn die in Tabelle 1 mit demselben Index ν bezeichneten Zustände haben bei Stößen unter sich jeweils dasselbe Potential, so daß sich Gl. (11.2) in der Form

$$\Delta\psi(\mathfrak{R}) + \frac{m}{\hbar^2}\left((E - V_{\nu\tau}(|\mathfrak{R}|)\right)\psi(\mathfrak{R}) = 0$$
$$(\nu, \tau = 1, 2, 3)$$

Tabelle 1.

l	m	ν
0	0	1
1	0	2
1	$+1$ -1	3

schreiben läßt, wobei die Zuordnung der Stoßpartner zu den Indizes des Potentials $V_{\nu\tau} (= V_{\tau\nu})$ der letzten Kolonne von Tabelle 1 zu entnehmen ist (so ist z.B. V_{13} das Potential zwischen einer Para-Molekel und einer Ortho-Molekel im Zustand $m = +1$ sowohl als auch $m = -1$).

12. Die durch den Index ν in Tabelle 1 gekennzeichneten Zustände sind infolge der bisher unberücksichtigten Spinzustände für: $\nu = 1$ einfach, $\nu = 2$ dreifach und $\nu = 3$ sechsfach. Das gesamte Wasserstoffgasgemisch besteht also (bei den betrachteten Temperaturen) aus den drei durch ν bezeichneten Komponenten, die jeweils wieder aus einer ($\nu = 1$), bzw. drei ($\nu = 2$), bzw. sechs ($\nu = 3$) „Unterkomponenten" zusammengesetzt sind. Zwischen den Molekülen der Komponenten $\nu = 2$ bzw. $\nu = 3$ herrscht jeweils *dasselbe* Potential, so daß die Komponenten $\nu = 2$ und $\nu = 3$ Gemische von der in Ziff. 9 behandelten Art sind, während $\nu = 1$ ein einheitliches Gas mit einheitlicher Stoßkinematik ($|f^s|^2$) ist. Die Wechselwirkung zwischen *beliebigen* Molekülen zweier verschiedener Komponenten wird durch *dieselbe* Streuverteilung beschrieben, da Potential wie Stoßkinematik einheitlich sind (denn es kommen nur Stöße zwischen verschiedenen inneren Zuständen vor). Da schließlich die beiden Gemische $\nu = 2$ und $\nu = 3$ in ihrer Zusammensetzung unveränderliche Relativkonzentrationen der einzelnen Unterkomponenten aufweisen, läßt sich der Wasserstoff als ein dreikomponentiges Gemisch [mit den bzw. Konzentrationen γ, $^1/_3(1-\gamma)$ und $^2/_3(1-\gamma)$]

darstellen, dessen Zähigkeit nach Ziff. 8 durch die Formel

$$\eta = \frac{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & 1 \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & 1 \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}} \tag{12.1}$$

gegeben wird. Die Determinantenelemente $g_{\nu\tau}$ (vgl. Anhang 3) werden dabei aus Gl. (8.2) durch Spezialisierung auf $n = 3$ (und die angeführten Konzentrationen) sowie durch die Methode von Ziff. 9 gewonnen. Eine einfache Rechnung zeigt sodann, daß sich die Zähigkeit (12.1) als Quotient zweier homogener Polynome 3. Grades in γ und $(1-\gamma)$ schreiben läßt.

$$\eta = \frac{\gamma^3 Z_{30} + \gamma^2 (1-\gamma) Z_{21} + \gamma (1-\gamma)^2 Z_{12} + (1-\gamma)^3 Z_{03}}{\gamma^3 N_{30} + \gamma^2 (1-\gamma) N_{21} + \gamma (1-\gamma)^2 N_{12} + (1-\gamma)^3 N_{03}}. \tag{12.2}$$

Die Koeffizienten Z_{ik} bzw. N_{ik} sind in Anhang 3 angegeben.

13. Differentiation von (12.2) liefert unter Verwendung der in Anhang 3 gegebenen Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d\eta}{d\gamma}\right)_{\gamma=1} = -\frac{8 \cdot \eta^2(1)}{15 KT} \Bigg[& \frac{(\Omega_{11}^{(2)} - \Omega_{12}^{(2)})^2}{\Omega_{12}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{12}^{(1)}} + 2\,\frac{(\Omega_{11}^{(2)} - \Omega_{13}^{(2)})^2}{\Omega_{13}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{13}^{(1)}} + \\ & + 3\,\Omega_{11}^{(2)} - (\Omega_{12}^{(2)} + 2\,\Omega_{13}^{(2)}) \Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{13.1}$$

Die beiden ersten Glieder auf der rechten Gleichungsseite sind stets positiv. Wenn also eine Formel der Gestalt (12.2) den experimentellen Zähigkeitsverlauf wiedergeben soll, folgt wegen Eigenschaft I (Ziff. 6) aus (13.1)

$$\Omega_{11}^{(2)} < \tfrac{1}{3}(\Omega_{12}^{(2)} + 2\,\Omega_{13}^{(2)}) \tag{13.2}$$

als *notwendige* Bedingung [die übrigens für den Fall zustandsunabhängiger Potentiale in die alte Bedingung (10.1) übergeht]. Von den Eigenschaften II und III ist hier kein Gebrauch gemacht worden.

14. Die Berechnung der Matrixelemente (11.2) bzw. des Potentials $V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ erfolgt in bekannter Weise durch Lösung der Gl. (A.1) nach dem Verfahren von Heitler-London. In hinreichender Näherung erhält man so:

$$V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = V_A + V_D \tag{14.1}$$

$$V_A = 4A \cdot e^{-\frac{R}{a}} \operatorname{Cos}\left(\frac{r_1}{a}\cos\Theta_1\right) \operatorname{Cos}\left(\frac{r_2}{a}\cos\Theta_2\right) \tag{14.2}$$

$$\left.\begin{aligned} V_D = -\frac{3}{4}\frac{E\,\alpha_1\alpha_2}{R^6} \Big[& 1 - \frac{1}{4}(\beta_1 + \beta_2)(2 - 3\cos^2\Theta_1 - 3\cos^2\Theta_2) - \\ & - \frac{9}{4}\beta_1\beta_2(\cos^2\Theta_1 + \cos^2\Theta_2 - \sin^2\Theta_1 \sin^2\Theta_2 \cos(\Phi_1 - \Phi_2))^2 \Big]. \end{aligned}\right\} \tag{14.3}$$

Der von DE BOER[8] und MARGENAU[9] berechnete Term V_A beruht auf der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen und gibt in der Form (14.2) das Ergebnis in einer Näherung[10] wieder, die nur für $r_i \ll R$ brauchbar ist [die Abweichungen gegenüber den Ergebnissen von DE BOER sind von der Größenordnung $(r/R)^2$]. Diese Bedingung ist jedoch bei gaskinetischen Stößen bei tiefen Temperaturen erfüllt, da die Wirkungsquerschnitte wesentlich nur durch den Potentialverlauf im Bereich 2,5 Å $< R <$ 6 Å bestimmt werden [somit ist $(r/R)^2 \sim 10^{-2}$]. Auf die Festlegung der Parameter A und a gehen wir in Ziff. 15 ein.

V_D ist der Beitrag, den die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronen in zweiter Näherung liefert[11]. Diese sog. *Dispersionskraft* wird durch die mittlere Anregungsenergie E des Wasserstoffmoleküls und durch seine mittlere Polarisierbarkeit $\alpha = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ bestimmt. Die Winkelabhängigkeit beruht auf der Verschiedenheit der Polarisierbarkeiten $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse. Die Differenz $\beta = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/\alpha$ nennt man Anisotropiefaktor.

Die Multipol-Wechselwirkungen der Moleküle können wir vernachlässigen, da bereits die Wechselwirkung der permanenten Quadrupolmomente in den maßgeblichen Schwerpunktsabständen weniger als 1% zum Potential beiträgt.

15. Die mit dem Potential (14.1) berechneten Matrixelemente (11.2) sind bei MIZUSHIMA, OHNO und OHNO[12] angegeben. Die Werte für Para-Para- und Para-Ortho-Stoß (welche wir im folgenden einzig benötigen werden) sind:

$$\left.\begin{aligned}
V_{11} &= 4A\,\frac{a^2}{d^2}\,\mathrm{Sin}\,\frac{d}{a}\cdot e^{-\frac{R}{a}} - \frac{3\alpha^2 E}{4}\,\frac{1}{R^6}\\
V_{12} &= V_{11} + 2\left[4A\cdot\mathrm{Sin}^2\frac{d}{a}\left(\frac{a^2}{d^2} - \frac{3a^3}{d^3}\,\mathrm{Cot}\,\frac{d}{a} + \frac{a^4}{d^4}\right)e^{-\frac{R}{a}} - \frac{\beta\alpha^2 E}{20}\,\frac{1}{R^6}\right]\\
V_{13} &= V_{11} - \left[4A\cdot\mathrm{Sin}^2\frac{d}{a}\left(\frac{a^2}{d^2} - \frac{3a^3}{d^3}\,\mathrm{Cot}\,\frac{d}{a} + \frac{a^4}{d^4}\right)e^{-\frac{R}{a}} - \frac{\beta\alpha^2 E}{20}\,\frac{1}{R^6}\right].
\end{aligned}\right\}\quad(15.1)$$

Die Größe d ist der halbe Kernabstand im H_2-Molekül. Strenggenommen hängen die Radialeigenfunktionen $\varrho_i(r_i)$ der Molekülkerne auch vom Rotationszustand l_i ab, jedoch nur so geringfügig (relative Molekülaufweitung weniger als 0,1% pro Rotationsquantenzahl), daß wir dies vernachlässigen können. Der Integration über r_1 und r_2 in (11.2) wird infolgedessen dadurch Rechnung getragen, daß man r_1 und r_2 in $V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ durch den halben mittleren Protonenabstand $d = 0{,}37$ Å

[8] DE BOER, J.: Physica, Haag **9**, 363 (1942).
[9] MARGENAU, H.: Phys. Rev. **64**, 131 (1943); **90**, 1021 (1953).
[10] MIZUSHIMA, M., K. OHNO u. A. OHNO: J. Chem. Phys. **21**, 2107 (1953).
[11] DE BOER, J.: Physica, Haag **9**, 363 (1942).
[12] MIZUSHIMA, M., K. OHNO u. A. OHNO: J. Chem. Phys. **21**, 2107 (1953).

im Molekül ersetzt. Entsprechend reduzieren sich α_1 und α_2 bzw. β_1 und β_2 auf die zu diesem Abstand gehörigen Werte α bzw. β für Polarisierbarkeit und Anisotropiefaktor.

Wir merken noch an, daß unter der Voraussetzung der Zustandsunabhängigkeit von $\varrho(r)$ für *beliebige* Potentiale $V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ die Beziehung

$$V_{11} = \tfrac{1}{3} V_{12} + \tfrac{2}{3} V_{13} \tag{15.2}$$

zwischen den Effektivpotentialen (11.2) gilt. Dies ist eine Folge des Additionstheorems der Kugelfunktionen.

Die Werte, welche die theoretische Berechnung für die Parameter A, a, α, β, E in (15.1) liefert, sind mit Unsicherheiten behaftet, welche sich im einzelnen schwer abschätzen lassen. Sie rühren von der Verwendung von Näherungs-Eigenfunktionen des Elektronenproblems (A.1) sowie von Approximationen im weiteren Verlauf der Rechnung her. Es ist daher zweckmäßig, Messungen des Virialkoeffizienten mit zur Festlegung des Potentialmittelwertes V_{11} heranzuziehen[13]. Gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten ergeben die Werte:

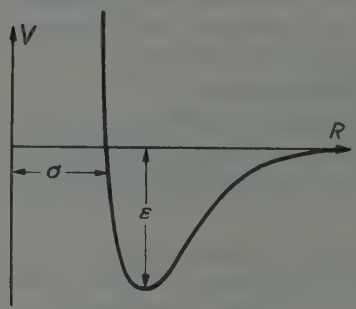


Fig. 1. Tiefe ε und Reichweite σ eines zwischenmolekularen Potentials.

$$\left.\begin{array}{ll} A = 1{,}81 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{erg} & \alpha = 5{,}33\,\text{Å}^3 \\ a = 0{,}256\,\text{Å} & \beta = 0{,}117 \\ E = 18{,}0\,\mathrm{eV}. & \end{array}\right\} \tag{15.3}$$

Die von de Boer und von Margenau berechneten Potentiale V_{11} zeigen untereinander und von dem halbempirisch bestimmten Potential Abweichungen von nicht mehr als 10% in der Tiefe ε und 5% in der Reichweite σ (Fig. 1).

16. Wesentlich für unsere Zwecke ist die Tatsache, daß die Ausdrücke (15.1) zusammen mit gewissen Toleranzen um die Parameterwerte (15.3) eine Menge von Potentialen liefern, in der die physikalisch brauchbaren sicher vorkommen. Jedem Potential dieser Menge kann nun ein Potential der 2-parametrigen Schar

$$V(\varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \frac{\sigma^6}{R^6}\right) \tag{16.1}$$

zugeordnet werden, das in sehr guter Näherung dieselben Streuphasen und damit dieselbe physikalische Auswirkung hat*.

* Diese Behauptung wurde durch Vergleich von Streuphasen entsprechender Potentiale (16.1) und (15.1), (15.3) nachgeprüft. Da diese Potentiale denselben asymptotischen Verlauf haben, ist es einleuchtend, daß sie bei gleicher Tiefe und Reichweite für nicht zu große Stoßenergien etwa dasselbe physikalische Verhalten zeigen.

[13] De Boer, J., u. A. Michels: Physica, Haag **5**, 945 (1938). — Hirschfelder, J., B. Byron u. E. Spotz: J. Chem. Phys. **16**, 968 (1948).

Die Form (16.1) des „Ersatzpotentials" wurde aus zwei Gründen gewählt: Einmal läßt sich mit ihm der Einfluß einer Parameteränderung auf die Werte der Stoßintegrale besonders gut übersehen, und zum anderen gewinnt man den Vorteil, Resultate umfangreicher numerischer Rechnungen von MIYAKO[14] verwenden zu können.

Um die in Ziff. 15 bestimmte Menge von Potentialen vollständig durch eine Teilschar der durch (16.1) definierten Potentialschar darstellen zu können, schränken wir die Parameterwahl nur so weit ein, als es für das folgende zweckmäßig ist. Die Einschränkung selbst erfolgt unter Benutzung einiger Eigenschaften der Potentiale in Ziff. 15, die folgende Bedingungen für die Parameterwerte ε und σ implizieren:

1. Den Angaben (15.3) entspricht ein Potential (16.1) mit den Konstanten $\varepsilon_0 = 44{,}9 \cdot 10^{-16}$ erg; $\sigma_0 = 2{,}92$ Å. Wir wollen zwischen Para-Molekülen sämtliche Potentiale

$$V_{11} = V_{11}(\varepsilon_{11}, \sigma_{11})^*$$

zulassen, deren Parameter die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} |\varepsilon_{11} - \varepsilon_0| &< 0.1 \cdot \varepsilon_0 \\ |\sigma_{11} - \sigma_0| &< 0{,}05\, \sigma_0 \end{aligned}\right\} \tag{16.2}$$

erfüllen. Damit tragen wir der in Ziff. 15 erwähnten Unsicherheit in der Bestimmung der Potentialkonstanten Rechnung.

2. Die Konstanten $\varepsilon_{1\nu}$ und $\sigma_{1\nu}$ von $V_{1\nu} = V_{1\nu}(\varepsilon_{1\nu}, \sigma_{1\nu})$ $(\nu = 2{,}3)$ schreiben wir in der Form

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1\nu} &= \varepsilon_{11}(1 + \Delta_{1\nu}) \\ \sigma_{1\nu} &= \sigma_{11}(1 + \delta_{1\nu}) \end{aligned} \qquad (\nu = 2{,}3) \tag{16.3}$$

und fordern, daß die relativen Tiefenabweichungen

$$|\Delta_{1\nu}| < 0{,}5 \qquad (\nu = 2{,}3)$$

und die relativen Reichweitenänderungen

$$|\delta_{1\nu}| < 0{,}05 \qquad (\nu = 2{,}3)$$

sein sollen. Die danach zugelassenen Abweichungen der Ortho-Para-Potentiale vom Para-Para-Potential sind etwa doppelt so groß wie die nach (15.1) und (15.3) berechneten.

* Unter V_{11}, V_{12} und V_{13} verstehen wir im folgenden die zu (15.1) äquivalenten Potentiale (16.1).

[14] MIYAKO, R.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **24**, 852 (1942).

3. Die Gültigkeit der Beziehung (15.2) zieht folgende Bedingungsgleichungen zwischen den in (16.3) erklärten Größen $\Delta_{12}, \Delta_{13}, \delta_{12}, \delta_{13}$ nach sich:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta_{12} + 2\Delta_{13} = 0 \\ &\delta_{12} + 2\delta_{13} = -\Delta_{12}\delta_{12} - 2\Delta_{13}\delta_{13} = \frac{\Delta_{12}\delta_{13}}{1+\Delta_{12}} \end{aligned}\right\} \tag{16.4}$$

höhere Glieder in δ_{12} und δ_{13} sind dabei vernachlässigt.

4. Das Effektivpotential V_{12} in (15.1) besitzt gegenüber V_{11} für alle fraglichen Parameterwerte sowohl größere Reichweite ($\delta_{12} > 0$) als auch größere Tiefe ($\Delta_{12} > 0$). Dementsprechend fordern wir

$$\Delta_{1\nu}\delta_{1\nu} > 0 \qquad (\nu = 2,3). \tag{16.5}$$

17. Als Hilfsmittel für spätere Überlegungen soll noch eine Formel bereitgestellt werden. Für die mit (16.1) gebildeten Stoßintegrale (8.3) gilt in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur T, der Molekülmasse m und den Potentialkonstanten ε und σ der folgende, von DE BOER herrührende[15]

Satz: Sind $(T, m, \varepsilon, \sigma)$ und $(T^*, m^*, \varepsilon^*, \sigma^*)$ Parameter-Quadrupel, die den Bedingungen

$$\varepsilon\sigma^2 m = \varepsilon^*(\sigma^*)^2 m^* \tag{17.1}$$

$$T\sigma^2 m = T^*(\sigma^*)^2 m^* \tag{17.2}$$

genügen (sog. „korrespondierende Zustände"), so gilt

$$\frac{m}{\sigma}\Omega(T, m, \varepsilon, \sigma) = \frac{m^*}{\sigma^*}\Omega(T^*, m^*, \varepsilon^*, \sigma^*)\,\dagger.$$

Dieser Satz besagt, daß $\frac{m}{\sigma}\Omega$ nur eine Funktion der in (17.1) und (17.2) auftretenden Parameterkombinationen ist, d.h.

$$\Omega(T, m, \varepsilon, \sigma) = \frac{\sigma}{m} f(\varepsilon\cdot\sigma^2\cdot m,\ T\sigma^2\cdot m). \tag{17.3}$$

Denn in der Gesamtheit aller stetigen (und differenzierbaren) Transformationen der Variablen $T, m, \varepsilon, \sigma$ sondern die Bedingungen (17.1) und (17.2) eine Teilgesamtheit aus, der gegenüber die Ausdrücke $x = \varepsilon\sigma^2 m$ und $y = T\sigma^2 m$ gerade kennzeichnende Invarianten sind. Da andererseits, wie der Satz aussagt, auch $\frac{m}{\sigma}\Omega$ eine Invariante gegenüber dieser Transformationsklasse ist, folgt, daß $\frac{m}{\sigma}\Omega$ eine Funktion von x

† Da wir es im folgenden nur noch mit Stoßintegralen $\Omega^{(2)}$ zu tun haben, lassen wir den oberen Index (2) fort und werden (wo dies nötig ist) an seiner Stelle durch (u) bzw. (s) anmerken, ob das Stoßintegral mit der unsymmetrischen oder der symmetrischen Wellenfunktion (siehe Ziff. 3) gebildet wird.

[15] DE BOER, J.: Physica, Haag **14**, 139 (1948).

und y sein muß. Aus (17.3) ist nun unmittelbar ersichtlich, daß man Ω nur als Funktion von ε und T bei *festen* Werten von σ und m zu kennen braucht, um es vollständig zu kennen: Denn für konstantes σ und m liefert $\Omega(\varepsilon, T)$ direkt die Funktion $f(\varepsilon, T)$ und somit auch $f(x, y)$.

Die gewünschte Formel ist nun einfach die TAYLOR-Entwicklung der Funktion $\Omega(T, m, \varepsilon, \sigma)$. Aus Gl. (17.3) erhält man (da alle Ableitungen von $f(x, y)$ sich trivialerweise auf solche nach ε und T reduzieren lassen) nach einfacher Rechnung

$$\left.\begin{aligned}&\Omega\big(T, m, \varepsilon(1+\Delta), \sigma(1+\delta)\big)\\&\quad=\Omega(T, m, \varepsilon, \sigma)+\left[\delta+(\Delta+2\delta)\,\varepsilon\frac{\partial}{\partial\varepsilon}+2\delta\cdot T\frac{\partial}{\partial T}\right]\Omega+\\&\qquad+\frac{1}{2}\left[\delta+(\Delta+2\delta)\,\varepsilon\frac{\partial}{\partial\varepsilon}+2\delta\cdot T\frac{\partial}{\partial T}\right]^2\Omega+\cdots.\end{aligned}\right\}\quad(17.4)$$

18. Im folgenden benötigte numerische Abschätzungen für die in (17.4) auftretenden Koeffizienten $\varepsilon\dfrac{\partial\Omega}{\partial\varepsilon}$, $T\dfrac{\partial\Omega}{\partial T}$, $\varepsilon^2\dfrac{\partial^2\Omega}{\partial^2\varepsilon}\ldots$ gewinnen wir aus Angaben, die sich der Arbeit von MIYAKO[16] entnehmen lassen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

T [°K]	ε [10^{-16} erg]	σ [Å]	Ω^u [10^{-10} cm³ sec⁻¹]
15,2	42,5	2,92	1,41
20,0	42,5	2,92	1,46
15,2	50,7	2,92	1,75
20,2	50,7	2,92	1,76
30,4	85,0	2,92	2,39*
40,0	85,0	2,92	2,37*
30,4	101,4	2,92	2,92*
40,0	101,4	2,92	2,83*

Aus diesen Werten erhält man durch Bildung von Differenzenquotienten

$$\varepsilon\frac{\partial\Omega^u}{\partial\varepsilon}\sim\Omega^u,\qquad(18.1)$$

$$T\left|\frac{\partial\Omega^u}{\partial T}\right|\sim 10^{-1}\Omega^u\qquad(18.2)$$

und nach Extrapolation der unteren Zahlen der letzten Spalte auf die Temperaturen 15,2° K und 20,0° K

$$\varepsilon^2\frac{\partial^2\Omega^u}{\partial\varepsilon^2}\sim 10^{-2}\Omega^u.\qquad(18.3)$$

Diese Extrapolation gründet sich auf die Tatsache, daß die *Stoßintegrale in erster Näherung temperaturunabhängig* sind. Ω hängt [s. Gl. (8.3)] von T nur über $k_0=\frac{1}{\hbar}\sqrt{m\,K\,T}$ ab. Führt man die Differentiation unter dem Integral durch und wendet den Mittelwertssatz an, so erhält man

$$\frac{\partial\Omega}{\partial T}=\frac{1}{T}\left(\frac{\overline{k}^2}{k_0^2}-\frac{7}{2}\right)\Omega$$

* Hierbei sind die Werte benutzt, die MIYAKO für D_2 angibt, und die nach dem Satz des vorigen Paragraphen ($2m=m^*$) auf H_2 umgerechnet wurden.

[16] MIYAKO, R.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **24**, 852 (1942).

mit einem mittleren Wert k, der nahe bei der Stelle $k_{\max} = \sqrt{\frac{7}{2}}\, k_0$ liegt, für welche die Funktion $(k/k_0)^7 \exp(-k^2/k_0^2)$ ihren größten Wert hat. Daraus ergibt sich die Behauptung:

$$T \cdot \left| \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right| \ll 1 .$$

Ferner errechnet Miyako für alle in Tabelle 2 angeführten Werte T und ε einen Unterschied

$$\Omega^s - \Omega^u \sim 10^{-1} \cdot \Omega^u \tag{18.4}$$

zwischen den Stoßintegralen Ω^s und Ω^u. Diese Eigenschaft bleibt für alle Parameterwerte ε, σ der in Ziff. 16 ausgewählten Teilschar erhalten. Das kann man leicht aus Gl. (17.4) folgern.

19. Mit Hilfe von (17.4) und den Abschätzungen (18.1) bis (18.3) wird nun gezeigt, daß die Beziehung (13.2) für kein Potential der in Ziff. 16 definierten Teilschar erfüllt werden kann.

Entwickelt man die Stoßintegrale $\Omega^u_{1\nu}$, $\nu = 2,3$ nach (17.4) um die (in Ziff. 16 erklärte) Stelle ε_{11}, σ_{11}, so erhält man bis auf Glieder von der Größenordnung $10^{-2}\Omega^u$ (das sind: $\delta^2\Omega^u$, $\delta \cdot T \cdot \partial\Omega^u/\partial T$, $\varepsilon^2 \partial^2 \Omega^u/\partial \varepsilon^2$)

$$\Omega^u_{1\nu} = (1+\delta_{1\nu})\,\Omega^u_{11} + [\Delta_{1\nu} + \delta_{1\nu}(2+\Delta_{1\nu})]\,\varepsilon \frac{\partial \Omega^u_{11}}{\partial \varepsilon} + O(10^{-2}\Omega^u); \quad \nu = 2,3 .$$

Unter Benutzung von (16.4) geht damit die rechte Seite der Ungleichung (13.2) über in

$$\frac{1}{3}\Omega^u_{12} + \frac{2}{3}\Omega^u_{13} = \Omega^u_{11} + \frac{1}{3}\frac{\Delta_{12}\,\delta_{13}}{1+\Delta_{12}}\left(\Omega^u_{11} + \varepsilon \frac{\partial \Omega^u_{11}}{\partial \varepsilon}\right) + O(10^{-2} \cdot \Omega^u_{11}) .$$

Der Faktor $\frac{\Delta_{12}\,\delta_{13}}{1+\Delta_{12}}$ ist wegen (16.4) und (16.5) negativ, so daß also

$$\tfrac{1}{3}\Omega^u_{12} + \tfrac{2}{3}\Omega^u_{13} \leq \Omega^u_{11} + O(10^{-2}\Omega^u)$$

gilt. Da schließlich nach (18.4) das Stoßintegral Ω^s einen um etwa 10% größeren Wert hat als Ω^u, folgt mit Sicherheit

$$\tfrac{1}{3}\Omega^u_{12} + \tfrac{2}{3}\Omega^u_{13} < \Omega^s_{11}$$

im Widerspruch zur Forderung (13.2).

D. Diskussion.

Die vorliegenden Untersuchungen liefern also den Nachweis, daß *die Daten des Experimentes von* Becker *und* Stehl *eine Erklärung des Zähigkeitsverhaltens des Wasserstoffes allein auf Grund des Austauscheffektes beim Molekülstoß ausschließen.*

20. Es ist nach der angewandten Beweismethode klar, daß die Zuverlässigkeit dieser Aussage nicht höher eingeschätzt werden kann als die in Ziff. 15 und Ziff. 18 benutzten numerischen Resultate sowohl als

die Sicherheit, mit der die Eigenschaften I, II und III (Ziff. 6) von den Messungen bestätigt werden. Nimmt man die numerischen Daten hin, so handelt es sich im wesentlichen sogar nur um die Eigenschaft I, da II und III lediglich in Abschnitt B benutzt worden sind, um von der Potentialwahl völlig unabhängig zu werden. Die Bestimmung einer eingeschränkten Klasse von Potentialen durch theoretische Abschätzungen von der Art, wie sie in Abschnitt C vorgenommen wurden, hätte auch für Abschnitt B die Eigenschaften II und III überflüssig gemacht. Der experimentelle Zähigkeitsverlauf läßt indessen derartige Toleranzen im Hinblick auf Eigenschaft I zu, daß diese auch durch eine Vermehrung der Meßpunkte kaum gefährdet werden dürfte.

Diese Aussage wird noch gestützt durch das von BECKER, MISENTA und STEHL[17] gemessene Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Deuterium, das im übrigen völlig analoge Diskrepanzen gegenüber einer theoretischen Berechnung von MIYAKO[18] zeigt wie der Wasserstoff. Unsere Überlegungen lassen sich ohne Schwierigkeiten auch auf die Verhältnisse beim Deuterium übertragen.

21. Ein Rückblick auf die Theorie selbst läßt nur zwei Voraussetzungen erkennen, deren Erfüllung physikalisch nicht ohne weiteres einzusehen ist: 1. Die Voraussetzung des Satzes von EHRENFEST und OPPENHEIMER, daß sich bei Stößen die inneren Zustände der Moleküle nicht ändern und 2. die bei Anwendung der ENSKOG-CHAPMANschen Theorie zur Gewinnung der Zähigkeitsformeln (Ziff. 8) stillschweigend benutzte Voraussetzung, daß die für klassische Partikel gültige Gaskinetik auch im vorliegenden Fall angewendet werden darf. Der Klärung dieser beiden Fragen dienen die folgenden Argumente.

22. Um beim Stoß zweier Molekeln eine Änderung des inneren Zustandes zu bewirken, ist, falls der Zustand nicht entartet ist, mindestens der Energiebetrag zur Anregung des nächsthöheren Rotationsniveaus erforderlich. Dieser Betrag ist beim Para-Wasserstoff aber etwa 15mal größer als die mittlere Stoßenergie bei 20° K. (Der Übergang einer Para- in eine Ortho-Molekel als Folge eines Stoßes ist undiskutabel.) Macht man z. B. die ungünstige Annahme, daß jeder Stoß, welcher mit mindestens der halben zum Übergang in das zweite Para-Niveau benötigten Energie erfolgt, zur Anregung führt, so kann die Voraussetzung des EHRENFEST-OPPENHEIMERschen Satzes höchstens mit der Wahrscheinlichkeit $3 \cdot 10^{-3}$ verletzt werden. Para-Ortho-Stöße werden dagegen nach Aussage des Satzes zur Hälfte aller Fälle durch (in bezug auf die Schwerpunktskoordinaten) symmetrische und zur Hälfte durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben, was praktisch der

[17] BECKER, E. W., R. MISENTA u. O. STEHL: Z. Physik **136**. 457 (1953).
[18] MIYAKO, R.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **24**, 852 (1942).

Beschreibung durch *unsymmetrische* Wellenfunktionen gleichkommt (Ziff. 3). Bei Ungültigkeit des Satzes (d.h. bei Verletzung der Voraussetzung) erfolgt die Beschreibung der Stöße aber *auch* durch unsymmetrische Wellenfunktionen, so daß für Stöße zwischen Para- und Ortho-Molekeln der Satz belanglos ist. Rückblickend erkennt man nun, daß in den Beweisen einzig die Eigenschaften der Para-Para- und Para-Ortho-Stöße benutzt wurden, so daß im Rahmen unserer Schlüsse die Voraussetzung des Satzes von EHRENFEST und OPPENHEIMER recht gut erfüllt ist*.

23. Die Berücksichtigung der Tatsache schließlich, daß die Teilchen des Gases keine BOLTZMANNschen Partikel, sondern Bosonen sind, hat nach UEHLING[19] eine zu $(s \cdot k_0)^{-1}$ proportionale Korrektur in der Viskosität zur Folge, wenn s den mittleren Molekülabstand und $k_0 = \frac{1}{\hbar} \times \sqrt{mKT}$ die mittlere Wellenzahl bei der Temperatur T bezeichnet. Für Wasserstoff unter einem Druck von 300 Torr und einer Temperatur von 20° K errechnete UEHLING mit dem Potential starrer Kugeln die Korrektur zu 0,1% vom Absolutwert der Zähigkeit. Da dieses Ergebnis seiner Größenordnung nach in dem hier benötigten Rahmen sicher vom Potential unabhängig ist, scheint es unbedenklich, die aus der klassischen Gaskinetik abgeleiteten Beziehungen auch im vorliegenden Fall zu benutzen.

24. Dieser Schluß wird noch wesentlich gestützt durch das, auf einen Vorschlag von HALPERN hin, von BECKER, MISENTA und SCHMEISSNER[20] gemessene Zähigkeitsverhalten von ^{3}He und ^{4}He.

Zunächst zu diesem Experiment selbst: Nach Ziff. 1 muß ^{3}He sich wie ein Fermion, ^{4}He wie ein Boson verhalten. Experimentell besteht zwar nicht die Möglichkeit, die Besetzungszahlen der inneren Atomzustände zu ändern, aber die theoretisch bestimmten Viskositäten unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Temperatur für Fermionen,

* Überdies ist folgende *wesentliche Ergänzung* hinzuzufügen: Der Satz von EHRENFEST und OPPENHEIMER gilt (bei Einhaltung der Voraussetzungen) für Systeme aus zwei beliebig zusammengesetzten Teilchen. Die besondere Struktur der H_2-Molekel, nämlich zwei gleiche Kerne zu besitzen, gibt jedoch die Möglichkeit, statt des Satzes von EHRENFEST und OPPENHEIMER einen anderen Satz anzuwenden, der dieselben Folgerungen besitzt, ohne jedoch die Bedingung der Zustandserhaltung zu stellen. Demnach wird ein Stoß zwischen zwei Para-Molekeln, die sich im Grundzustand befinden, stets durch eine in den Schwerpunktskoordinaten symmetrische Wellenfunktion beschrieben, selbst dann, wenn der Stoß zu einer Rotationsanregung führen sollte. Die Möglichkeit, die Überlegungen vorliegender Arbeit auch auf diesen Satz zu stützen, erhärtet wesentlich unser Resultat. Der Beweis des hier angeführten Satzes findet sich in G. FALK: Z. Physik **142**, 297 (1955).

[19] UEHLING, E. A.: Phys. Rev. **46**, 917 (1934).

[20] BECKER, E. W., R. MISENTA u. F. SCHMEISSNER: Z. Physik **137**, 126 (1954).

Bosonen und BOLTZMANN-Teilchen in so charakteristischer Weise, daß man ein Versagen der Theorie bereits aus absoluten Viskositätsmessungen bemerken müßte. Tatsächlich bestätigen die Messungen genau die theoretische Voraussage[21].

Das Experiment stützt nun, worauf BECKER hingewiesen hat, die Anwendung der klassischen Gaskinetik insofern, als eine Unstimmigkeit zwischen Experiment und Theorie eindeutig zu Lasten der Gaskinetik ginge; denn einmal ist der Satz von EHRENFEST und OPPENHEIMER unzweifelhaft anwendbar und zum anderen wirkt sich die Tatsache, daß alle Stöße nur durch ein einziges Potential beschrieben werden, vereinfachend genug aus, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Der positive Ausgang des Experimentes und die ausgezeichnete Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung zeigt also, daß die Anwendung der fraglichen gaskinetischen Formeln beim Helium sicher bis zu Temperaturen von 2° K erlaubt ist. Daher ist als sicher anzusehen, daß bei Temperaturen von 15° bis 20° K auch für Wasserstoff die Anwendung der klassischen Gaskinetik nur verschwindend geringfügige Fehler mit sich bringt.

Herrn E. W. BECKER (Marburg) haben wir für viele anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise zu danken.

Anhang 1.

Unter der Voraussetzung (9.1) und Beachtung der Tatsache, daß von den Konzentrationen nur $\gamma_1 = \gamma$ frei veränderlich ist $\left(\gamma_2 = \cdots = \gamma_{10} = \frac{1-\gamma}{9}\right)$, gibt es in den Determinanten (8.1) nur drei verschiedene Elemente:

$$G_1 = G_{11} = -\frac{1}{KT}\left[\frac{1-\gamma}{\gamma}\left(\frac{8}{3}\,\Omega^{(1)} - \frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)}\right) + \frac{8}{5}\,\Omega_s^{(2)}\right]$$

$$G_2 = G_{ii} = -\frac{1}{KT}\left[\frac{8}{5}\,\Omega_s^{(2)} + \left(\frac{8}{3}\,\Omega^{(1)} - \frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)}\right)\left(10 + 9\,\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)\right]; \qquad (i \neq 1)$$

$$G_3 = G_{ij} = -\frac{1}{KT}\left[\frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)} - \frac{8}{3}\,\Omega^{(1)}\right]; \qquad (i \neq j).$$

Die Determinanten selbst lassen sich rekursiv auswerten:

$$\begin{vmatrix} G_1 & G_3 & G_3 & \dots & G_3 & 1 \\ G_3 & G_2 & G_3 & \dots & \cdot & \cdot \\ G_3 & G_3 & G_2 & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ G_3 & G_3 & G_3 & \dots & G_2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{vmatrix} = (G_2 - G_3)^8 \cdot [10G_3 - 9G_1 - G_2]$$

[21] DE BOER, J., u. E. G. D. COHEN: Physica, Haag **17**, 993 (1951). — BUCKINGHAM, R. A., u. R. A. SCRIVEN: Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 376 (1952). Zusammenfassung bei COHEN, E. G. D., M. J. OFFERHAUS u. J. DE BOER: Physica, Haag **20**, 501 (1954).

$$\begin{vmatrix} G_1 & G_3 & G_3 & \dots & G_3 \\ G_3 & G_2 & G_3 & \dots & G_3 \\ G_3 & G_3 & G_2 & \dots & G_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ G_3 & \cdot & \cdot & \dots & G_2 \end{vmatrix} = (G_2 - G_3)^8 \cdot [G_1 G_2 + 8 G_1 G_3 - 9 G_3^2]$$

und man erhält aus (8.1)

$$\eta = \frac{10 G_3 - 9 G_1 - G_2}{G_1 G_2 + 8 G_1 G_3 - 9 G_3^2}.$$

Setzt man in diese Gleichung obige Ausdrücke ein, so läßt sie sich auf die Gestalt (9.2) bringen, wobei

$$g(\gamma) = \frac{2\gamma \cdot p + (1-\gamma)\, q}{\gamma^2 r + 2\gamma(1-\gamma)\, s + (1-\gamma)^2 t}$$

mit den Koeffizienten

$$p = \frac{8}{3}\,\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\,\Omega_s^{(2)}$$

$$q = \frac{10}{9}\left(\frac{8}{3}\,\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)}\right)$$

$$r = \frac{4}{5KT}\left(\frac{8}{3}\,\Omega^{(1)} + \frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)}\right)\Omega_s^{(2)}$$

$$s = \frac{1}{KT}\left[\frac{16}{25}\,\Omega_s^{(2)}\,\Omega_u^{(2)} + \frac{96}{5}\,\Omega_u^{(2)} \cdot \Omega^{(1)} + \frac{16}{25}\,(\Omega_s^{(2)})^2\right]$$

$$t = \frac{1}{KT}\left(\frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)} + \frac{8}{3}\,\Omega^{(1)}\right)\left(\frac{4}{5}\,\Omega_u^{(2)} + \frac{4}{45}\,(\Omega_s^{(2)} - \Omega_u^{(2)})\right)$$

eine im ganzen Intervall $0 \leq \gamma \leq 1$ *positive Funktion* und

$$\eta_p = \frac{5KT}{8\Omega_s^{(2)}}$$

die Viskosität der reinen Para-Komponente ist.

Anhang 2.

Nach Born und Oppenheimer läßt sich die Schrödinger-Gleichung eines Systems aus zwei Wasserstoffmolekülen in bekannter Weise durch Separation zerlegen in die Gleichung für die Elektronenbewegung (μ = Elektronenmasse; $\mathfrak{r}_i'$ = Elektronenkoordinaten)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{4} \Delta_{r_i} + U(\mathfrak{r}_i'; \mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\right] \chi(\mathfrak{r}_i'; \mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = W(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, \chi(\mathfrak{r}_i'; \mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \qquad \text{(A.1)}$$

und die für die Kernbewegung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{R}} - \frac{2\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{r}_1} - \frac{2\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{r}_2} + W(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\right] \Psi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = E'\Psi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \qquad \text{(A.2)}$$

In (A.1) bedeutet $U(\mathfrak{r}_i'; \mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ das Coulomb-Potential der gesamten Anordnung: vier festgehaltene Kerne, die von vier Elektronen umgeben sind. Die Energie

$W(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ dieses Systems spielt dann die Rolle der potentiellen Energie für die Kernbewegung. m ist die Molekülmasse und E' die Gesamtenergie im Schwerpunktsystem.

Die Bedeutung der Koordinaten ist aus nebenstehender Fig. 2 ersichtlich. Θ_1 und Θ_2 sind die Winkel zwischen den Molekülachsen $\mathfrak{r}_1$ bzw. $\mathfrak{r}_2$ und dem Verbindungsvektor $\mathfrak{R}$ der Molekülschwerpunkte. $\Phi_1 - \Phi_2 = \sphericalangle\,(\mathfrak{R}\times\mathfrak{r}_1,\ \mathfrak{R}\times\mathfrak{r}_2)$ ist die Differenz der Azimute um $\mathfrak{R}$.

Unter der Voraussetzung, daß sich der innere Zustand zweier Moleküle beim Stoß nicht ändert[22], besitzt Ψ die Form

$$\Psi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi(\mathfrak{R})\, \varphi_1(\mathfrak{r}_1)\, \varphi_2(\mathfrak{r}_2),$$

wobei

$$\varphi_i(\mathfrak{r}_i) = \varrho_i(r_i) \cdot Y_{l_i}^{m_i}(\Theta_i, \Phi_i); \qquad (i = 1, 2)$$

$$Y_l^m(\Theta, \Phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m(\cos\Theta)\, e^{im\Phi}$$

die Wellenfunktionen der Einzelmoleküle sind, die den Gleichungen

$$\left[-\frac{2\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{r}_i} + v(\mathfrak{r}_i)\right]\varphi_i(\mathfrak{r}_i) = \varepsilon_i\, \varphi_i(\mathfrak{r}_i)$$

genügen. Gl. (A.2) läßt sich dann schreiben

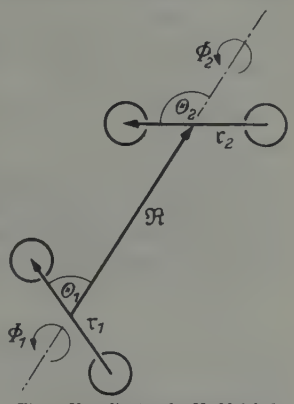


Fig. 2. Koordinaten der H_2-Molekeln.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\Delta_{\mathfrak{R}} + V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\right]\Psi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = E\,\Psi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \tag{A.3}$$

Dabei bezeichnet $E = E' - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ die Stoßenergie im Schwerpunktssystem und $V(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = W(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) - v_1(\mathfrak{r}_1) - v_2(\mathfrak{r}_2)$ das zwischenmolekulare Potential. Aus (A.3) schließlich ergibt sich für die Relativbewegung beider Moleküle die Gl. (11.1) des Textes.

Anhang 3.

Es ist

$$g_{\nu\tau} = \frac{4}{5KT}\left[\Omega_{\nu\tau}^{(2)} - \frac{10}{3}\Omega_{\nu\tau}^{(1)}\right] \qquad (\nu \neq \tau)$$

$$g_{11} = u_{11} + \frac{1-\gamma}{\gamma}v_{11}; \qquad u_{11} = \frac{1}{\eta_{11}};$$

$$v_{11} = \frac{4}{15KT}\left[\Omega_{12}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{12}^{(1)} + 2\left(\Omega_{13}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{13}^{(1)}\right)\right]$$

$$g_{22} = u_{22} + \frac{\gamma}{1-\gamma}v_{22}; \qquad u_{22} = \frac{1}{\eta_{22}} + \frac{8}{5KT}\left(\Omega_{23}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{23}^{(1)}\right);$$

$$v_{22} = \frac{12}{5KT}\left[\Omega_{12}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{12}^{(1)}\right]$$

$$g_{33} = u_{33} + \frac{\gamma}{1-\gamma}v_{33}; \qquad u_{33} = \frac{1}{\eta_{33}} + \frac{2}{5KT}\left(\Omega_{13}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{23}^{(1)}\right);$$

$$v_{33} = \frac{6}{5KT}\left[\Omega_{13}^{(2)} + \frac{10}{3}\Omega_{13}^{(1)}\right].$$

[22] Vgl. auch Takayanagi, K.: Progr. theor. Phys. **11**, 557 (1954). Dort wird der allgemeinere Fall der Nicht-Erhaltung der inneren Zustände mitbehandelt.

Die Größen $\eta_{\nu\nu}$ sind dabei jeweils die Viskositätskoeffizienten der Komponenten ν; von diesen ist η_{11} einfach gegeben durch $\eta_{11} = 5\,KT/(8\,\Omega_{11}^{(2)})$, während η_{22} und η_{33} nach der Methode von Ziff. 9 berechnet werden.

Für die Koeffizienten von (12.2) erhält man damit:

$$Z_{30} = v_{22}\,v_{33}$$

$$Z_{21} = v_{22}(u_{11} + u_{33} - 2g_{13}) + v_{33}(u_{11} + u_{22} - 2g_{12})$$

$$Z_{12} = u_{11}(u_{22} + u_{33}) + v_{11}(v_{22} + v_{33}) + u_{22}\,u_{33} - 2(u_{11}\,g_{23} + u_{22}\,g_{13} + u_{33}\,g_{12}) - \\ - (g_{12} + g_{13} - g_{23})^2 + 4g_{12}\,g_{13}$$

$$Z_{03} = v_{11}[u_{22} + u_{33} - 2g_{23}]$$

$$N_{30} = u_{11}\,v_{22}\,v_{33}$$

$$N_{21} = v_{11}\,v_{22}\,v_{33} + v_{22}(u_{11}\,u_{33} - g_{13}^2) + v_{33}(u_{11}\,u_{22} - g_{12}^2)$$

$$N_{12} = u_{11}(u_{22}\,u_{33} - g_{23}^2) + u_{22}(v_{11}\,v_{33} - g_{13}^2) + u_{33}(v_{11}\,v_{22} - g_{12}^2) + 2g_{12}\,g_{13}\,g_{23}$$

$$N_{03} = v_{11}(u_{22}\,u_{33} - g_{23}^2).$$

Dr. G. FALK, Aachen,
Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 297—309 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen.

Zur Quantenmechanik des Mehrkörperproblems.

Von

GOTTFRIED FALK.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. Juni 1955.)

Es werden einige Sätze über Systeme aus zusammengesetzten Teilchen bewiesen, die an anderer Stelle sowie (ergänzend) hier auf den Stoß von H_2-Molekeln angewandt werden. Die Beweise erfolgen unter Benutzung einer Methode, mit der gleichzeitig ein Aufbau der Quantenmechanik von seiten des physikalischen Größenbereiches aus skizziert wird.

Vorliegende Arbeit enthält die Beweise einiger Sätze über Systeme, die aus zwei Teilchen bestehen, die ihrerseits gleichartig aus Elementarteilchen zusammengesetzt sind. Diese Sätze sind zum Teil in einer Arbeit über das Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff[1] verwendet worden, zum Teil haben sie den Zweck, die Zuverlässigkeit der Resultate dieser Arbeit durch zusätzliche Argumente zu stützen (Ziff. 12, 13).

Daneben wird (unabhängig) eine zweite Absicht verfolgt, die sich in der algebraischen Beweismethode äußert: Zu zeigen, wie sich die Quantenmechanik darstellt unter Voranstellung des (physikalischen) *Größenbereiches* gegenüber dem Zustandsbegriff. Ein Zustand wird als Homomorphismus eines bestimmten kommutativen Ringes auf den komplexen Zahlkörper erklärt. Diese Definition zeigt unmittelbar den Vektor- oder besser Linearformencharakter* eines Zustandes. Von hier aus bieten sich völlig zwangsläufig die beiden „extremen" Wege eines Aufbaues der Theorie an: Entweder den Größenbereich als primär charakterisiert zu betrachten und den Zustandsraum als die Gesamtheit gewisser Homomorphismen zu definieren oder den Zustandsraum zu charakterisieren und den Größenbereich als bestimmte Operatorengesamtheit in diesem Raum zu definieren. Die zweite Möglichkeit bietet den Vorteil, sich (über die Theorie des HILBERT-Raumes) in mathematisch befriedigender Strenge und Vollständigkeit durchführen zu lassen, die erste dagegen scheint vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips aus die natürlichere.

---

* Eine *Linearform* ist ein Homomorphismus eines Vektorraumes auf seinen Koeffizientenkörper.

[1] FALK, G., u. A. MANN: Z. Physik **142**, 277 (1955).

Hier wird die erste Methode in Anwendung auf den Beweis der erwähnten Sätze dargestellt. Wenn dabei der Eindruck einer gewissen Umständlichkeit entsteht (denn einzelne Aussagen lassen sich mit gewohnten darstellungstheoretischen Schlußweisen erheblich schneller gewinnen), so bedenke man die geschilderte Absicht. Im übrigen sind die für die Anwendung auf den H_2-Stoß wesentlichen Sätze sowie die sie betreffenden Schlußfolgerungen (Ziff. 12, 13) unabhängig von dem übrigen Text lesbar.

1. Als *kinematischen Grundbereich* $\mathfrak{K}$ bezeichnen wir einen Bereich von Größen, in dem die mathematische Formulierung der interessierenden physikalischen Probleme erfolgt. So kann $\mathfrak{K}$ z.B. der von kanonischen Größenpaaren p_i, q_i erzeugte HEISENBERG-Ring bzw. eine geeignete Erweiterung desselben oder auch ein anders charakterisierter Bereich sein*. Zunächst ist die spezielle Struktur von $\mathfrak{K}$ unwesentlich. Wir werden im folgenden $\mathfrak{K}$ sowohl als auch die übrigen verwendeten Größenbereiche als *Ringe* behandeln. Diese Festlegung der Bereichsart (auf Ringe) erfolgt der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber; oftmals werden die in praxi benutzten physikalischen Bereiche zwar keine Ringe sein, aber einmal enthalten sie stets kennzeichnende Ringe und zum anderen lassen sich alle wesentlichen Betrachtungen auch auf andere Bereichsarten und ihre Homomorphismen ausdehnen, wenn bei diesen die in den Bereichen (stets) existierenden Ringverknüpfungen erhalten bleiben.

Jede HAMILTON-Funktion H (Element von $\mathfrak{K}$) eines physikalischen Systems definiert mindestens einen maximalen kommutativen, H enthaltenden Unterring $\mathfrak{M}$ von $\mathfrak{K}$. Kann $\mathfrak{M}$ von n Größen $F_1, \ldots, F_n$ aus $\mathfrak{K}$ erzeugt werden, so bilden diese eine maximale Anzahl voneinander unabhängiger, sowohl mit H als auch untereinander vertauschbarer Größen („Operatoren"). Jede homomorphe Abbildung von $\mathfrak{M}$ auf den komplexen Zahlkörper Γ definiert einen *Zustand* des durch H charakterisierten Systems; bei dieser Abbildung geht jedes F_i in eine Zahl f_i über (die Eigenwert des „Operators" F_i ist), so daß ein Zustand durch eine Zahlfolge $f_1, \ldots, f_n$, seine „Quantenzahlen" eindeutig gekennzeichnet ist. Jeder so definierte Zustand kann dann durch eine „Zustandsfunktion" im geläufigen Sinn *repräsentiert* werden**.

2. Jede HAMILTON-Funktion H bestimmt eindeutig den Unterring $\mathfrak{J}$ sämtlicher mit H vertauschbaren Elemente von $\mathfrak{K}$, d.h. der Gesamtheit der „Integrale der Bewegung". Entsprechend bestimmt eine *Klasse* $\mathfrak{H}$ von HAMILTON-Funktionen (d.h. eine Klasse von Elementen aus $\mathfrak{K}$), der

* Die im späteren Verlauf interessierenden kinematischen Grundbereiche von Systemen aus Elementarteilchen werden in Ziff. 10 charakterisiert.

** Zum Beispiel durch Lösung der zugeordneten Eigenwertprobleme in der SCHRÖDINGER-Darstellung.

H angehört, eindeutig einen Unterring $\mathfrak{R}$ von $\mathfrak{J}$, nämlich die Gesamtheit aller den HAMILTON-Funktionen der Klasse $\mathfrak{H}$ gemeinsamen Integrale der Bewegung.

Derartige Klassen $\mathfrak{H}$ werden gewöhnlich durch Angabe bestimmter Eigenschaften der HAMILTON-Funktionen definiert, z.B. dadurch, daß alle fraglichen HAMILTON-Funktionen eine gegebene Transformationsgruppe gestatten sollen. Ein bestimmtes physikalisches System („ungestörte" HAMILTON-Funktion) mit allen Störungen einer definierten Art bilden ebenfalls eine solche Klasse.

Ist dann $\mathfrak{M}$ ein zu H gehöriger maximaler kommutativer Unterring, so betrachten wir den Durchschnitt $\mathfrak{M}_{\mathfrak{R}}$ von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{R}$, d.h. die Gesamtheit aller $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{R}$ gemeinsamen Elemente. Bei jeder homomorphen Abbildung $\mathfrak{M} \to \Gamma$ wird natürlich auch $\mathfrak{M}_{\mathfrak{R}}$ auf Γ abgebildet. Besitzt $\mathfrak{M}_{\mathfrak{R}}$ nun die Erzeugenden $E_1, \ldots, E_m$ und sind $e_1, \ldots, e_m$ die Zahlen (Quantenzahlen), die jene bei einem Homomorphismus (Zustand) annehmen, so gilt folgender

Hilfssatz 1: Jeder (durch einen Homomorphismus von $\mathfrak{M}$ definierte) Zustand des Systems H wird durch eine Störung, die der Klasse $\mathfrak{H}$ angehört, nur in Zustände mit denselben Quantenzahlen $e_1, \ldots, e_m$ übergeführt.

Denn bezeichnet H' die gestörte HAMILTON-Funktion und $\mathfrak{M}'$ einen zugehörigen maximalen kommutativen Unterring, so besteht die Einwirkung der Störung darin, daß $\mathfrak{M}$ in ein $\mathfrak{M}'$ transformiert wird, das mit $\mathfrak{M}$ einen maximalen Durchschnitt besitzt. Damit enthält $\mathfrak{M}'$ aber auch $\mathfrak{M}_{\mathfrak{R}}$, da $\mathfrak{M}_{\mathfrak{R}}$ auch ein (nicht-maximaler) kommutativer Ring von Integralen von H' ist.

3. Ist $\mathfrak{R}$ ein nicht-kommutativer Ring, so sind alle durch die Klasse $\mathfrak{H}$ repräsentierten Systeme energie-entartet, und zwar mit einem Mindest-Entartungsgrad, der durch $\mathfrak{R}$ bestimmt ist. Wir nehmen an, daß es in $\mathfrak{H}$ ein H' gibt derart, daß die Energiestufen des zugehörigen Systems nur noch die durch $\mathfrak{R}$ bedingte Mindest-Entartung zeigen. Das bedeutet, daß die Homomorphismen des Restklassenringes $\mathfrak{M}'/\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ (wobei $\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ das von $\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}$ in $\mathfrak{M}'$ erzeugte Ideal bezeichnet) auf Γ durch die Eigenwerte von H' *allein* charakterisiert werden können. Das bedeutet andererseits aber, daß sich alle Elemente von $\mathfrak{M}'/\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ als Funktionen von H' allein darstellen lassen, da dann die zu H' gehörige Zerlegung des Einselementes von $\mathfrak{R}$ auch Zerlegung zu allen anderen Elementen von $\mathfrak{M}'/\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ ist. Umgekehrt sind natürlich auch „alle Funktionen" von H' in $\mathfrak{M}'/\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ enthalten. Damit ist der Durchschnitt $\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}$ aber ein *maximaler* kommutativer Unterring $\mathfrak{N}'_{\mathfrak{R}}$ von $\mathfrak{R}$. Denn einerseits wird $\mathfrak{M}'$ von H' und den Erzeugenden von $\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}$ erzeugt, da jede weitere (von diesen unabhängige) Erzeugende bewirken würde, daß $\mathfrak{M}'/\{\mathfrak{M}'_{\mathfrak{R}}\}$ nicht aus Funktionen von H'

allein besteht. Andererseits wäre aber $\mathfrak{M}'$ sicher nicht maximal, wenn $\mathfrak{M}'_{\mathfrak{N}}$ nicht ein maximaler kommutativer Unterring $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ von $\mathfrak{N}$ wäre.

Die Betrachtung dient nur als Vorbereitung für folgende Überlegung: Zu einer beliebigen HAMILTON-Funktion H aus $\mathfrak{H}$ gehören im allgemeinen beliebig viele verschiedene $\mathfrak{M}$, und unter diesen kann es durchaus welche geben, für die der Durchschnitt $\mathfrak{M}_{\mathfrak{N}}$ nicht mit einem $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ übereinstimmt, eventuell sich sogar auf den trivialen Fall der (Zahl-)Vielfachen des Einselelementes beschränkt*. Wesentlich ist nun, daß derartige nichtmaximale kommutative Ringe $\mathfrak{M}$ eine *Instabilitäts*-Eigenschaft zeigen in folgendem Sinn: Betrachtet man zunächst H als ungestörtes System und eine Störung, die H in ein H' mit minimaler Energie-Entartung überführt, so geht $\mathfrak{M}$ über in ein $\mathfrak{M}'$, das ein (maximales) $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ enthält. Betrachtet man nun H' als ungestörtes System und bringt man eine Störung an derart, daß man H zurückerhält, so geht $\mathfrak{M}'$ dabei in ein zu H gehöriges $\mathfrak{M}''$ über, das nach Hilfssatz 1 sicher ganz $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ enthält. Aus dieser Betrachtung folgt, daß gegenüber der Klasse $\mathfrak{H}$ nur diejenigen $\mathfrak{M}$ „stabil" sind, d.h. durch Hinzufügen und Wegnehmen einer Störung aus $\mathfrak{H}$ wiedergewonnen werden können, die ein maximales $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ enthalten. Die so erklärte Stabilität der Ringe $\mathfrak{M}$ überträgt sich natürlich auch auf die Homomorphismen, d.h. auf die Zustände eines physikalischen Systems. Demgemäß verschärft sich Hilfssatz 1 zu

Hilfssatz 2: Jeder stabile Zustand eines Systems H kann durch eine zu $\mathfrak{H}$ gehörige Störung nur in Zustände mit denselben durch $\mathfrak{N}_{\mathfrak{N}}$ definierten Quantenzahlen übergehen.

4. Für reale physikalische Verhältnisse ist nun tatsächlich der schärfere Hilfssatz 2 maßgebend, und zwar aus folgendem Grund: Die HAMILTON-Funktion eines realen physikalischen Systems ist durchweg nur in mehr oder weniger guter Näherung bekannt. Besser kennt man dagegen im allgemeinen eine Klasse von Funktionen, der die fragliche HAMILTON-Funktion angehört, z.B. dadurch, daß man aus allgemeinen physikalischen Prinzipien (sowie durch die Bedingungen, unter denen das System betrachtet wird) eine Reihe von Transformationsgruppen kennt, welche das fragliche System mit Sicherheit oder bis auf einen abschätzbaren Fehler gestattet. Durch diese Gruppen ist dann eine Klasse $\mathfrak{H}$ erklärt. Nun läßt sich aber zeigen, daß es zu jeder HAMILTON-

* Man betrachte als Beispiel den vertrauten Fall eines Systems zweier gleicher Teilchen ohne Wechselwirkung im Zentralfeld. Bezeichnen dann H_1, L_{1z}, L_1^2 bzw. H_2, L_{2z}, L_2^2 ein maximales System vertauschbarer Operatoren des ersten bzw. zweiten Teilchens (in üblicher Bezeichnung: Energie, z-Komponente und Quadrat des Drehimpulses), so enthält das von H_1, H_2, L_{1z}, L_{2z}, L_1^2, L_2^2 erzeugte $\mathfrak{M}$ kein vom Einselement verschiedenes Element des Gruppenringes der Gruppe der Permutationen der beiden Teilchen. Spielt also dieser Gruppenring die Rolle von $\mathfrak{N}$, so liegt genau der eben erwähnte triviale Fall vor.

Funktion H eine andere H' gibt, die eine Minimal-Entartung in bezug auf $\mathfrak{R}$ besitzt, und deren Energie-Eigenwerte beliebig wenig von den Eigenwerten von H abweichen, so daß man kein physikalisches Argument dafür hat, ob H oder H' die „richtige" ist. Dies ist jedoch im allgemeinen sowieso gegenstandslos, da die Systeme überdies durch die jeweiligen Bedingungen, unter denen sie stehen, Korrekturen erfahren, die sich dahingehend auswirken, daß dasselbe System durch etwas verschiedene HAMILTON-Funktionen beschrieben wird. Diese Argumente zeigen, daß die oben erklärte Stabilität eines Zustandes durchaus eine vernünftige physikalische Forderung darstellt. Die Betrachtungen gelten übrigens auch für zeitabhängige HAMILTON-Funktionen.

Ist $\mathfrak{R}$ eine Integralgesamtheit von H, die durch eine Reihe von kinematisch unabhängigen, d.h. untereinander vertauschbaren und relationslosen Transformationsgruppen definiert ist, so lassen sich die zu den einzelnen Gruppen gehörigen Integralgesamtheiten (Unterringe von $\mathfrak{R}$) sukzessive behandeln.

5. Ist $\mathfrak{R}$ der Gruppenring (über Γ) einer endlichen Gruppe, so ist jeder maximale kommutative Unterring $\mathfrak{N}_{\mathfrak{R}}$ von $\mathfrak{R}$ bekanntlich darstellbar als direkte Summe sich gegenseitig annullierender, zum komplexen Zahlkörper Γ isomorpher Körper:

$$\mathfrak{N}_{\mathfrak{R}} = \sum_{i=1}^{r} (\Gamma E_i). \tag{5.1}$$

Die (in bezug auf $\mathfrak{R}$ primitiven) Idempotenten E_i bilden dabei eine Zerlegung des Einselementes von $\mathfrak{R}$ (bzw. von $\mathfrak{K}$):

$$1 = \sum_{i=1}^{r} E_i \qquad E_i E_k = 0 \quad (i \neq k), \; E_i^2 = E_i. \tag{5.2}$$

Aus (5.1) und (5.2) sind die möglichen Homomorphismen von $\mathfrak{N}_{\mathfrak{R}}$ auf Γ direkt abzulesen: Jeder derartige Homomorphismus ist dadurch definiert, daß ein E_i in die Eins, alle übrigen in die Null abgebildet werden.

In vorliegender Arbeit ist $\mathfrak{R}$ sogar noch weiter spezialisiert auf den Gruppenring einer Transformationsgruppe, die zur *symmetrischen Gruppe* $\mathfrak{S}_n$ aller Permutationen von n Gegenständen isomorph ist. Demgemäß soll verabredet werden, daß die Idempotenten E_i stets so indiziert werden sollen, daß E_1 *die identische* und E_2 *die alternierende* Darstellung der $\mathfrak{S}_n$ vermitteln. E_1 und E_2 haben also, wenn P die Permutationen der $\mathfrak{S}_n$ bezeichnen, die Gestalt

$$E_1 = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathfrak{S}_n} P, \qquad E_2 = \frac{1}{n!} \sum_{P \in \mathfrak{S}_n} \delta_P P, \tag{5.3}$$

wobei $\delta_P = \pm 1$ ist, wenn P eine $\left\{\begin{matrix}\text{gerade}\\ \text{ungerade}\end{matrix}\right\}$ Permutation ist, und das Summensymbol ausdrückt, daß über alle Permutationen der

symmetrischen Gruppe zu summieren ist. Man bestätigt direkt die Regeln $E_1^2 = E_1$, $E_2^2 = E_2$, $E_1 E_2 = 0$.

Für die $\mathfrak{S}_2 = \{1, P_{12}\}$ z.B. ist alles trivial übersehbar, denn aus

$$E_1 = \tfrac{1}{2}(1 + P_{12}), \qquad E_2 = \tfrac{1}{2}(1 - P_{12})$$

erkennt man unmittelbar die Zerlegungseigenschaft

$$1 = E_1 + E_2, \qquad E_1^2 = E_1, \qquad E_2^2 = E_2, \qquad E_1 E_2 = 0.$$

6. Da wir nur stabile maximale kommutative Unterringe $\mathfrak{M}$ betrachten, d.h. solche, die $\mathfrak{N}_{2\mathfrak{R}}$ enthalten, folgt aus der Zerlegung (5.1) natürlich auch eine Zerlegung von $\mathfrak{M}$:

$$\mathfrak{M} = \sum_{i=1}^{r} (\mathfrak{M} E_i)$$

in eine direkte Summe sich gegenseitig annullierender Ringe. Demgemäß bestehen die Homomorphismen von $\mathfrak{M}$ auf Γ aus Abbildungen, in denen jeweils *ein* $(\mathfrak{M} E_i)$ auf Γ abgebildet wird, während alle übrigen in die Null übergehen. Ist der Gruppenring $\mathfrak{R}$ (wie im folgenden stets) der der symmetrischen Gruppe $\mathfrak{S}_n$, so nennt man die aus $(\mathfrak{M} E_1)$ hervorgehenden Zustände *symmetrisch* und die aus $(\mathfrak{M} E_2)$ hervorgehenden *antisymmetrisch* in bezug auf die Transformationen der betrachteten $\mathfrak{S}_n$; denn gegenüber $(\mathfrak{M} E_1)$ wirken, wie (5.3) zeigt, sämtliche Permutationen wie das Einselement und gegenüber $(\mathfrak{M} E_2)$ wie $+1$ und -1, je nachdem ob die Permutation gerade oder ungerade ist. (Entsprechend wirken sich die Symmetrieeigenschaften der Zustände auch auf die sie repräsentierenden Zustandsfunktionen der SCHRÖDINGER-Darstellung aus.)

7. Wir betrachten des weiteren Systeme aus zwei Teilchen, die ihrerseits wieder aus anderen, und zwar „massenpunktartigen" Teilchen*, hier „Bausteine" genannt, gleichartig zusammengesetzt sind (wie z.B. gleichartig zusammengesetzte Kerne, Atome oder Moleküle**). Bezeichnen wir dann mit $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ die Schwerpunktskoordinaten der beiden (zusammengesetzten) Teilchen, so erhalten wir nach Hilfssatz 2 unmittelbar den vertrauten

Satz 1: Treten zwei Teilchen in Wechselwirkung derart, daß die HAMILTON-Funktion des Gesamtsystems stets die Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ gestattet, so sind die Zustände des Gesamtsystems in bezug auf diese Vertauschung entweder symmetrisch oder antisymmetrisch.

---

* Im Gegensatz zu Elementarteilchen, zu deren Beschreibung noch die Angabe ihrer Statistik gehört. Dieser Schritt wird erst später (Ziff. 11) vollzogen.

** Zunächst jedoch abgesehen vom Elementarteilchencharakter deren Bausteine.

8. Wir teilen nun die Freiheitsgerade der beiden Teilchen ein in „äußere" und „innere" gemäß folgender Festsetzung: *Äußere* Freiheitsgrade sind die Schwerpunktskoordinaten $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$, *innere* alle übrigen (einschließlich der Orientierung der Teilchen gegeneinander). Für das Gesamtsystem können wir die äußeren Freiheitsgrade also auch beschreiben durch die Koordinaten des Gesamtschwerpunktes und die Relativkoordinaten $\mathfrak{r}$ der beiden Schwerpunkte der Teilchen. Das *ungestörte* Gesamtsystem H_0 bestehe aus den beiden zusammengesetzten Teilchen, die sich wechselwirkungsfrei im Raum bewegen. Dann gehört zu H_0

$$\mathfrak{M}_0 = \{\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \mathfrak{M}_{10}, \mathfrak{M}_{20}\} = \{\mathfrak{p}, \mathfrak{P}, \mathfrak{M}_{10}, \mathfrak{M}_{20}\}. \tag{8.1}$$

Dabei bezeichnen $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ die Impulse der beiden Teilchen und $\mathfrak{M}_{10}$ bzw. $\mathfrak{M}_{20}$ je einen maximalen kommutativen Ring bzw. deren Erzeugendensystem für das (isoliert gedachte) Teilchen 1 bzw. 2; $\mathfrak{P}$ repräsentiert den Gesamtimpuls des 2-Teilchen-Systems, $\mathfrak{p}$ den Relativimpuls. Eine homomorphe Abbildung von $\mathfrak{M}_{10}$ bzw. $\mathfrak{M}_{20}$ auf Γ definiert einen *inneren Zustand* des Teilchens 1 bzw. 2. Ist nun H_1 eine Wechselwirkung mit der Eigenschaft, die inneren Zustände der Teilchen 1 und 2 nicht zu ändern (und das Gesamtsystem abgeschlossen zu lassen), so gehört zu $H = H_0 + H_1$ ein maximaler kommutativer Ring

$$\mathfrak{M} = \{H, L_z, L^2, \mathfrak{P}, \mathfrak{M}_{10}, \mathfrak{M}_{20}\},$$

in dem gegenüber (8.1) nur $\mathfrak{p}$ durch ein anderes Größentripel (z.B. H, die z-Komponente und das Quadrat des Gesamtdrehimpulses) ersetzt wird. Man sieht, daß $H_1 = H_1(\mathfrak{p}, \mathfrak{r}, \mathfrak{M}_{10}, \mathfrak{M}_{20})$ ist.

Bezeichnet nun P_{12} die Permutation der Teilchen 1 und 2, welche durch die Vertauschung jeweils äquivalenter Bausteine (genauer der Koordinaten äquivalenter Bausteine) definiert ist, so kann man in unmißverständlicher Weise schreiben $P_{12} = P_{12}^{(a)} P_{12}^{(i)}$, wobei $P_{12}^{(a)}$ die Vertauschung von $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ und $P_{12}^{(i)}$ die Vertauschung äquivalenter innerer Freiheitsgrade bezeichnen. Trivialerweise gestattet H die Permutation P_{12} aber auch $P_{12}^{(i)}$, da H_1 von den inneren Freiheitsgraden nur über $\mathfrak{M}_{10}$ und $\mathfrak{M}_{20}$ abhängt. Somit muß H auch $P_{12}^{(a)}$ gestatten. Wir haben somit

Satz 2: Hat die Wechselwirkung zweier gleichartig zusammengesetzter Teilchen die Eigenschaft, den inneren Zustand der Teilchen ungeändert zu lassen, so gestattet der HAMILTON-Operator des Gesamtsystems stets die Permutation der Schwerpunktskoordinaten der beiden Teilchen.

Dieser Satz liefert ein hinreichendes Kriterium für die Anwendbarkeit von Satz 1.

9. Ein weiteres hinreichendes Kriterium für die Anwendbarkeit von Satz 1 ist

Satz 3: Bestehen die (zusammengesetzten) Teilchen ihrerseits aus zwei Bausteinen 1, 2 und 1′, 2′ gleicher Masse und hat die Wechselwirkungsenergie V die Eigenschaften:

1. $V = V_{11'} + V_{12'} + V_{21'} + V_{22'}$ (Superposition).

2. Die Wechselwirkungsenergie V_{ik} zwischen i-tem und k-tem Baustein ist nur eine Funktion des Abstandes r_{ik} der beiden Bausteine.

3. $V_{11'}(r) = V_{22'}(r)$ und $V_{12'}(r) = V_{21'}(r)$,

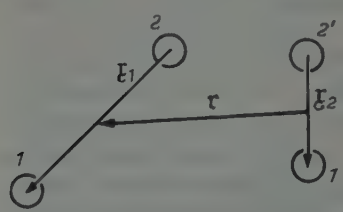


Fig. 1. Bezeichnungen zum Beweis von Satz 3.

so gestattet die HAMILTON-Funktion des Gesamtsystems stets die Permutation $P_{12}^{(a)}$ der Schwerpunktskoordinanten der beiden Teilchen.

Der Beweis ist trivial; denn unter Verwendung der Voraussetzungen des Satzes liest man aus nebenstehender Fig. 1 unmittelbar ab:

$$V_{11'} = f(r_{11'}) = f\left(\sqrt{\{\mathfrak{r}^2 + \tfrac{1}{4}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 + \mathfrak{r}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)\}}\right)$$

$$V_{22'} = f(r_{22'}) = f\left(\sqrt{\{\mathfrak{r}^2 + \tfrac{1}{4}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 - \mathfrak{r}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)\}}\right)$$

$$V_{12'} = g(r_{12'}) = g\left(\sqrt{\{\mathfrak{r}^2 + \tfrac{1}{4}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 + \mathfrak{r}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{x}_2)\}}\right)$$

$$V_{21'} = g(r_{21'}) = g\left(\sqrt{\{\mathfrak{r}^2 + \tfrac{1}{4}(\mathfrak{x}_1 - \mathfrak{x}_2)^2 - \mathfrak{r}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{x}_2)\}}\right).$$

Aus diesen Formeln erkennt man, daß die V_{ik} durch die Permutation $P_{12}^{(a)}$ (d. h. $\mathfrak{r} \to -\mathfrak{r}$) folgendermaßen transformiert werden: $V_{11'} \leftrightarrow V_{22'}$, $V_{12'} \leftrightarrow V_{21'}$. Damit ist aber die Behauptung des Satzes schon bewiesen.

Man beachte, daß in Satz 3 von der Erhaltung des inneren Zustandes der beiden Teilchen nicht die Rede ist.

10. Die Sätze 1—3 sind in ihren Aussagen so lange nicht von wesentlicher Bedeutung, wie beide Symmetriearten der Zustände (symmetrisch und antisymmetrisch) vorkommen können. Wenn andererseits nur eine auftreten soll, so muß das durch „Anfangsbedingungen" bzw. durch ein Auswahlgesetz geschehen. Ein solches ergibt sich nun als Folge des PAULI-Prinzips, wenn alle Bausteine der Teilchen Fermionen sind, bzw. des entsprechenden Auswahlprinzips für Bosonen, wenn solche unter den Bausteinen vorkommen. Wir behandeln hier nur den ersten Fall (denn der zweite wird damit inhaltlich ebenfalls erledigt).

Zunächst noch einige Bemerkungen über die quantenmechanische Beschreibung von Elementarteilchensystemen. Der kinematische Grundbereich $\mathfrak{K}^{(1)}$ für *ein* massenpunktartiges Teilchen ist der von den drei

kanonischen Koordinaten und Impulsen q_i, p_i $(i = 1, 2, 3)$ und den Spin-Größen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ (unter Benutzung der definierenden Relationen) erzeugte HEISENBERG-Ring bzw. eine geeignete Erweiterung desselben. Der kinematische Grundbereich $\mathfrak{K}^{(n)}$ für Systeme aus n massenpunktartigen Teilchen ist einfach der von n derartigen Erzeugendensystemen aufgebaute HEISENBERG-Ring (bzw. eine Erweiterung). Sind jedoch die n-Teilchen *Elementarteilchen*, so kann der kinematische Grundbereich für derartige Systeme aus $\mathfrak{K}^{(n)}$ durch folgende Prozesse gewonnen werden: Zunächst definiert die Gruppe $\mathfrak{S}_n^{(\mathrm{r},\sigma)}$ aller Teilchenpermutationen einen Gruppenring $\mathfrak{R}$ in $\mathfrak{K}^{(n)}$. Durch $\mathfrak{R}$ wiederum wird der Unterring $\mathfrak{K}_s^{(n)}$ aller mit jedem Element von $\mathfrak{R}$ vertauschbaren Elemente von $\mathfrak{K}^{(n)}$ bestimmt. $\mathfrak{K}_s^{(n)}$ enthält das Zentrum $\mathfrak{Z}$ von $\mathfrak{R}$, und zwar als Unterring seines eigenen Zentrums, da jedes Element von $\mathfrak{Z}$ mit jedem Element von $\mathfrak{K}_s^{(n)}$ vertauschbar ist. Daher hat die für $\mathfrak{Z}$ existierende Zerlegung

$$\mathfrak{Z} = \sum_{i=1}^{k} (\Gamma E_i)$$

(k = Klassenzahl der Gruppe $\mathfrak{S}_n$) auch für $\mathfrak{K}_s^{(n)}$ die Zerlegung

$$\mathfrak{K}_s^{(n)} = \sum_{i=1}^{k} (\mathfrak{K}_s^{(n)} E_i)$$

in elementfremde Unterringe $(\mathfrak{K}_s^{(n)} E_i)$ zur Folge. Mit der in Ziff. 5 verabredeten Festsetzung über E_1 und E_2 ist dann

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{K}_+^{(n)} = \mathfrak{K}_s^{(n)} E_1 \\ \mathfrak{K}_-^{(n)} = \mathfrak{K}_s^{(n)} E_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{Kinematischer Grundbereich} \\ \text{der Systeme von } n \text{ gleichartigen} \end{array} \left\{\begin{array}{l} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen.} \end{array}\right.$$

Alle zu $\mathfrak{K}_+^{(n)}$ (bzw. $\mathfrak{K}_-^{(n)}$) gehörigen Zustände, sowie ihre SCHRÖDINGER-Repräsentanten, haben natürlich die Eigenschaft, gegenüber den Transformationen der $\mathfrak{S}_n^{(\mathrm{r},\sigma)}$ symmetrisch (bzw. antisymmetrisch) zu sein.

11. Löst man den Teilchenbegriff von der Begrenzung der Massenpunktartigkeit, d.h. bezeichnet man (wie wir es bereits getan haben) auch Systeme als Teilchen, so kann man auch von einem $\mathfrak{K}^{(n)}$ als einfachstem kinematischen Grundbereich ausgehen, und daraus $\mathfrak{K}^{(2\times n)}$, $\mathfrak{K}^{(3\times n)}, \ldots$ aufbauen. Physikalisch entspricht dies gerade unserem Problem, Systeme zusammengesetzter Teilchen zu beschreiben. Entsprechend kann man auch $\mathfrak{K}_+^{(2\times n)}$ bzw. $\mathfrak{K}_-^{(2\times n)}$ usw. bilden*.

Besteht nun das zusammengesetzte Teilchen selbst aus n (untereinander) *verschiedenen* Fermionen, so kann nur $\mathfrak{K}_+^{(2\times n)}$ *oder* $\mathfrak{K}_-^{(2\times n)}$ auftreten, und zwar $\mathfrak{K}_+^{(2\times n)}$, wenn n gerade, und $\mathfrak{K}_-^{(2\times n)}$, wenn n ungerade ist.

* Natürlich unter Verwendung der zu $\mathfrak{S}_2$ isomorphen Permutationsgruppe der Vertauschung der beiden zusammengesetzten Teilchen.

Denn nach Ziff. 10 erhält man den kinematischen Grundbereich dadurch, daß man in $\mathfrak{K}^{(2\times n)}$ zunächst den Unterbereich $\mathfrak{K}^{(11',22',\ldots,nn')}$ derjenigen Elemente bestimmt, die gegenüber den Permutationen der Bausteine 1 und 1′, 2 und 2′, ..., n und n' invariant sind. Jede dieser Permutationsgruppen $\mathfrak{S}_2^{(11')}$, $\mathfrak{S}_2^{(22')}$, ..., $\mathfrak{S}_2^{(nn')}$ definiert (über ihren Gruppenring) eine Zerlegung $E_1^{(11')}$, $E_2^{(11')}$, $E_1^{(22')}$, $E_2^{(22')}$, ... Da die Gruppen $\mathfrak{S}_2^{(11')}$, $\mathfrak{S}_2^{(22')}$, ... untereinander vertauschbar sind und die Bausteine Fermionen sein sollen, ist der kinematische Grundbereich also gegeben durch

$$\mathfrak{K}_s^{(11',22',\ldots,nn')}\, E_2^{(11')}\, E_2^{(22')} \ldots E_2^{(nn')},$$

und dies ist $\mathfrak{K}_+^{(2\times n)}$, wenn n gerade, und $\mathfrak{K}_-^{(2\times n)}$, wenn n ungerade ist.

Unterwerfen wir nun noch die n-Fermionen des ersten und des zweiten Teilchens einem „Identifizierungsprozeß", d.h. betrachten wir sie von nun ab als *gleiche Fermionen*, so werden $\mathfrak{K}_+^{(1\times n)}$ bzw. $\mathfrak{K}_-^{(2\times n)}$ weiter reduziert, und zwar auf den Durchschnitt mit $\mathfrak{K}_-^{(2n)}$. (Man überzeugt sich übrigens, daß dieser in beiden Fällen mit $\mathfrak{K}_-^{(2n)}$ übereinstimmt.) Wesentlich für uns ist die triviale Folgerung, daß sich bei diesem Reduktionsprozeß die Symmetrie der Zustände gegenüber Vertauschung der beiden zusammengesetzten Teilchen nicht ändern kann. Wir haben somit den geläufigen

Satz 4: Ein aus n (verschiedenen oder gleichen) Fermionen zusammengesetztes Teilchen verhält sich wie ein Fermion, wenn n ungerade, wie ein Boson, wenn n gerade ist.

Dieser Satz bedarf noch einiger erläutender Bemerkungen: Ein System aus zwei gleichartig aus Fermionen zusammengesetzten Teilchen hat also die Eigenschaft, gegenüber Vertauschung der beiden Teilchen nur symmetrische oder nur antisymmetrische Zustände zu besitzen, je nachdem, ob n gerade oder ungerade ist. In dieser Aussage ist der Begriff „Vertauschung der beiden Teilchen" noch nicht hinreichend scharf fixiert: Für den Fall, daß die beiden Teilchen jeweils aus unter sich verschiedenen Fermionen bestehen, ist die Sachlage klar, da eine Vertauschung der Teilchen dabei durch eine Vertauschung äquivalenter Fermionen definiert wird. Wenn dagegen die n-Fermionen eines Teilchens unter sich gleich sind, können die Fermionen selbst (und damit auch die Koordinaten jedes einzelnen Fermions) nicht mehr zur eindeutigen Charakterisierung der Freiheitsgrade der zusammengesetzten Teilchen benutzt werden. Natürlich werden bei einer „Vertauschung der zusammengesetzten Teilchen" auch in diesem Fall alle Fermionen vertauscht, aber man kann umgekehrt die Vertauschung der zusammengesetzten Teilchen nicht mehr durch die Untergruppe derjenigen Permutationen der Fermionen charakterisieren, welche die Fermionenklassen $[1, 2, \ldots, n]$ und $[1', 2', \ldots, n']$ nicht auseinanderreißen. Das

Gemeinte wird anschaulich klar am Beispiel einer in der Literatur (oft unvollständig) verwendeten Schlußweise: A und A' mögen die beiden zusammengesetzten Teilchen, 1 und 2 bzw. 1′ und 2′ ihre Fermionen-Bestandteile bezeichnen (Fig. 2). Sind die beiden Fermionen 1 und 2 verschieden, so gibt es, um A und A' zu permutieren, nur die aus zwei Transpositionen bestehende Vertauschung I, zu der offensichtlich eine symmetrische Zustandsfunktion gehört. Sind die Fermionen 1 und 2 aber gleich, so gibt es außerdem noch die (meist verschwiegene) Vertauschung II, die aus der Vertauschung I und der Permutation $1 \leftrightarrow 2$, d.h. aus drei Transpositionen besteht, also bei naiver Schlußweise zu einer antisymmetrischen Zustandsfunktion führen würde. Der Fehlschluß im letzten Fall liegt eben daran, daß die Koordinaten der einzelnen Fermionen keine eindeutige Kennzeichnung der Freiheitsgrade des zusammengesetzten Teilchens mehr liefern (was sich z.B. darin äußert, daß der Größenbereich $\mathfrak{R}^{(n)}_{-}$ die einzelnen Koordinaten gar nicht mehr enthält!). Eine solche eindeutige Kennzeichnung durch eine geordnete Klasse von Freiheitsgraden ist aber zur Definition einer Permutation der zusammengesetzten Teilchen erforderlich. Ein direkter, an obige einfache Schlußweise anknüpfender Beweis des Satzes 4 im Fall gleicher Fermionen erfordert also die Konstruktion einer geordneten Klasse von Freiheitsgraden der zusammengesetzten Teilchen, ein Verfahren, das sicher nicht weniger umständlich ist als das hier verwendete.

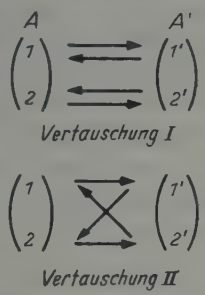


Fig. 2. Permutationen gleichartig zusammengesetzter Teilchen A und A'.

Eine „Vertauschung zusammengesetzter Teilchen" muß also als eine Permutation einer geordneten Klasse von Freiheitsgraden der Teilchen definiert werden. Der obige Beweis ist so angelegt, daß eine explizite Verwendung dieser Definition umgangen wird.

12. Betrachtet man nun zwei gleichartig zusammengesetzte Teilchen mit vernachlässigbarer Wechselwirkung und bringt sie in *denselben* inneren Zustand, so ist, wenn die HAMILTON-Funktion des Gesamtsystems auch nach „Einschalten" der Wechselwirkung gegenüber einer Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten der beiden Teilchen invariant ist, nach Satz 1 und Satz 4 die Zustandsfunktion des Gesamtsystems gegenüber einer Schwerpunktsvertauschung symmetrisch, wenn die Anzahl n der Fermionen, aus denen jedes der Teilchen aufgebaut ist, gerade ist und antisymmetrisch, wenn n ungerade ist*. Befinden sich die beiden Teilchen anfangs (d.h. im wechselwirkungsfreien Fall) in

* Denn bei *gleichen* inneren Zuständen wirkt sich Satz 4 unmittelbar auf die Symmetrie gegen *Schwerpunkts*vertauschungen aus.

verschiedenen inneren Zuständen, so werden die Symmetrieeigenschaften der Zustandsfunktionen in bezug auf die Schwerpunktskoordinaten durch das PAULI-Prinzip nicht eingeschränkt; sie können sowohl symmetrisch als auch antisymmetrisch sein, und wenn man die beiden Teilchen aus dem asymptotisch wechselwirkungsfreien Fall großer Entfernungen aufeinanderführt, werden beide Fälle mit derselben Wahrscheinlichkeit auftreten. Man beachte, daß zur Gewinnung der Aussagen über die Symmetrieeigenschaften der Zustände nur die Tatsache maßgebend ist, daß die HAMILTON-Funktion des Gesamtsystems invariant ist gegenüber einer Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten der Teilchen — gleichgültig, ob diese Invarianz mit einer *Erhaltung* der inneren Zustände der Teilchen verknüpft ist oder nicht. Ist die HAMILTON-Funktion also generell invariant, so kann bei einem Stoßvorgang durchaus eine Änderung der inneren Zustände der Teilchen erfolgen, ohne daß die Symmetrieeigenschaften der Zustandsfunktionen in bezug auf Schwerpunktsvertauschungen davon betroffen werden; für diese ist nur maßgebend, ob sich die Teilchen *vor* dem Stoß im selben inneren Zustand befanden oder nicht. Dieses Resultat formulieren wir als

Satz 5: Hat die HAMILTON-Funktion eines Systems aus zwei gleichartig aus n-Fermionen zusammengesetzten Teilchen die Eigenschaft, gegenüber Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten der Teilchen symmetrisch zu sein, so ist die Zustandsfunktion des Gesamtsystems gegenüber Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten:

1. Symmetrisch (antisymmetrisch), wenn sich die beiden Teilchen im asymptotischen Ausgangsfall verschwindender Wechselwirkung im selben inneren Zustand befinden und n gerade (ungerade) ist.

2. Zur Hälfte aller Fälle symmetrisch und zur Hälfte antisymmetrisch, wenn sich die beiden Teilchen im asymptotischen Ausgangsfall verschwindender Wechselwirkung in verschiedenen inneren Zuständen befinden.

Bemerkung: Bei nur näherungsweiser Einhaltung der Voraussetzungen der bewiesenen Sätze sind deren Aussagen in Strenge natürlich als solche über die Größenordnung von Matrixelementen aufzufassen.

13. Aus Satz 5 ergibt sich zusammen mit Satz 2* unmittelbar der in [1] benutzte Satz von EHRENFEST und OPPENHEIMER. Man kann jedoch Satz 5 auch mit Satz 3 kombinieren und erhält so eine Aussage, die im Fall des Stoßes von Wasserstoffmolekülen sicher als erhebliche Stütze des in [1] erhaltenen Resultates über den Stoß von Ortho- und Para-Molekeln anzusehen ist. Denn es ist anzunehmen, daß zwei Wasserstoff-

* Der natürlich auch für Teilchen gilt, die aus Fermionen zusammengesetzt sind — wie die Reduktion von $\mathfrak{K}^{(n)}$ auf $\mathfrak{K}^{(n)}$ als zusätzlicher Beweisschritt in 8. zeigt.

moleküle die Voraussetzungen des Satzes 3 im Wechselwirkungsbereich des thermischen Stoßes recht gut erfüllen werden*. Danach stoßen aber zwei im Grundzustand befindliche Para-Molekeln mit (in bezug auf die Schwerpunktskoordinaten) symmetrischen Zustandsfunktionen selbst dann, wenn der Stoß zu einer Anregung führen sollte. Selbst unter Berücksichtigung des Näherungscharakters dieser Aussage in ihrer Anwendung auf reale Moleküle wirkt sie sich dennoch stets als Stütze der in [2] erhaltenen Resultate aus.

Dr. G. Falk, Aachen,
Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

* Ein gegenüber Schwerpunktsvertauschungen nicht-invarianter Wechselwirkungsterm kann durch den Elektronenaustausch bewirkt werden (jedoch nicht, soweit sich dessen Einfluß durch ein Potential beschreiben läßt).

[2] Falk, G., u. A. Mann: Z. Physik **142**, 277 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 310—320 (1955).

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg.

Die Elektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung.

Von

J. Lohff und H. Raether.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Juli 1955.)

Im Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr wurde die von Kramer gefundene Elektronenemission von Metallen nach mechanischer Bearbeitung mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers untersucht. Elemente aus den ersten Hauptgruppen des Periodischen Systems liefern zeitlich verschiedenartig abklingende Nachströme, während einige edlere Metalle keine Emission zeigen. Die Intensitäten der Nachströme werden mit der chemischen Aktivität der Elemente verglichen und deutliche Zusammenhänge mit der Stellung im Periodischen System gefunden. Die Emission scheint somit eine Begleiterscheinung chemischer Reaktionen zu sein. Der Abklingvorgang wird durch das Aufwachsen von Oxydschichten gedeutet. Bei der Bearbeitung mit Schmirgelpapier werden die Ergebnisse durch die Emission des Schmirgels verfälscht.

1. Einleitung.

Seit langem ist bekannt, daß frisch hergestellte Zählrohre spontane Entladungen zeigen, deren Zahl mit der Zeit des Lagerns abnimmt (vgl. z. B. [1]). Kramer[2] sah in der bei der Herstellung notwendigen mechanischen Bearbeitung der metallischen Teile der Zählrohre die Ursache des erhöhten Nulleffektes. Er beobachtete nach dem Schmirgeln, Drehen oder Sandstrahlen der Zählrohrkathoden einen mehr oder weniger intensiven, zeitlich abklingenden Strom negativer Teilchen, vermutlich Elektronen, der durch die Zahl der spontanen Zählrohrentladungen gemessen wurde. Haxel, Houtermans und Seeger[3] fanden ebenfalls bei einer Reihe von Metallen nach dem Schmirgeln eine Elektronenemission und gaben für das zeitliche Abklingen der Ströme das Gesetz

$$I \cdot t = \text{const}$$

an, wobei I der Emissionsstrom in Teilchen/sec · cm² und t die Zeit nach dem Schmirgeln ist. Eine Ordnung der Metalle nach fallenden

[1] Kutzner, W.: Z. Physik **23**, 117 (1924). — Kiepenheuer, K. O.: Z. Physik **107**, 145 (1937).

[2] Kramer, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949). — Der Metallische Zustand. Göttingen 1950. — Z. Physik **133**, 629 (1952).

[3] Haxel, O., F. G. Houtermans u. K. Seeger: Z. Physik **130**, 109 (1951).

Intensitäten ihrer Nachströme ergab die Reihenfolge:

Pb, In, Al, Au, Cu, Mo, Sn, Fe.

Während KRAMER annahm, daß die Umwandlung einer durch die Bearbeitung erzeugten „nichtmetallischen Phase" in die normale metallische Modifikation, also Erholungserscheinungen nach der Bearbeitung, die Energie für die Loslösung von Elektronen aus dem Metall liefert, gaben HAXEL, HOUTERMANS und SEEGER eine andere Deutung. Sie hielten die chemische Adsorption des in der Gasatmosphäre enthaltenen Sauerstoffs an der durch die Bearbeitung freigelegten Oberfläche für die Energiequelle, da nach ihrer Meinung die bei Phasenumwandlungen frei werdende Energie nicht ausreicht.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob für die Elektronenemission die mechanische Bearbeitung oder die Anwesenheit von Sauerstoff Voraussetzung ist. Zu diesem Zweck wurde die mechanische Bearbeitung im Vakuum ausgeführt und zum Nachweis der austretenden Elektronen ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet.

Im folgenden Kapitel sollen die apparativen Einzelheiten, insbesondere die Methode zum Nachweis der Elektronen, besprochen werden. Der dritte Teil bringt die Meßergebnisse, welche am Schluß diskutiert werden. Ein kurzer Abriß der Meßergebnisse wurde bereits veröffentlicht[4].

2. Versuchsapparatur.

a) Bearbeitungsvorrichtung und Vakuumapparatur.

Eine schematische Skizze des Rezipienten mit der Bearbeitungsvorrichtung und dem Sekundärelektronenvervielfacher findet sich in der Fig. 1.

Die zu untersuchenden Metallproben wurden in Blechform über Messingklötze gespannt und mit Benzol oder CCl_4 gewaschen. Maximal vier von diesen waren auf einer Messingscheibe festgeschraubt, welche über ein isolierendes Distanzstück aus Trolitul mit der Achse einer SIMMERRING-Drehdurchführung starr verbunden war und so von außen gedreht werden konnte. Über einen Schleifkontakt erfolgte die Zuführung einer negativen Vorspannung von 400 V gegenüber dem geerdeten Gehäuse. Seitlich im Rezipienten war das Bearbeitungswerkzeug angebracht. Es konnten eine Stahlbürste oder ein mit Schmirgelpapier überzogener Bügel eingesetzt werden, welche beim Bearbeitungsvorgang mit einstellbarem Federdruck auf die Proben wirkten. Diese wurden durch drehende Bewegungen an den Werkzeugen hin- und hergeführt und so gekratzt oder geschmirgelt, um anschließend sofort unter den

[4] LOHFF, J., u. H. RAETHER: Naturwiss. **42**, 66 (1955).

Vervielfachereingang gebracht zu werden. Es wurde jeweils nur ein Metall untersucht, um die Übertragung des Metalls eines Messingklotzes auf das eines anderen durch das Werkzeug zu vermeiden. Vor dem Einsetzen einer neuen Probe wurde das Bearbeitungswerkzeug möglichst sorgfältig gereinigt. Die maximal von der Bearbeitung erfaßbare Fläche betrug bei allen Proben ungefähr 1 cm^2.

Um zu jeder Zeit Elektronen erzeugen und das einwandfreie Arbeiten des Vervielfachers prüfen zu können, befand sich unter dem Vervielfachereingang als Glühkathode ein Stück Wolframdraht, welches auf demselben Potential wie die Metallproben lag.

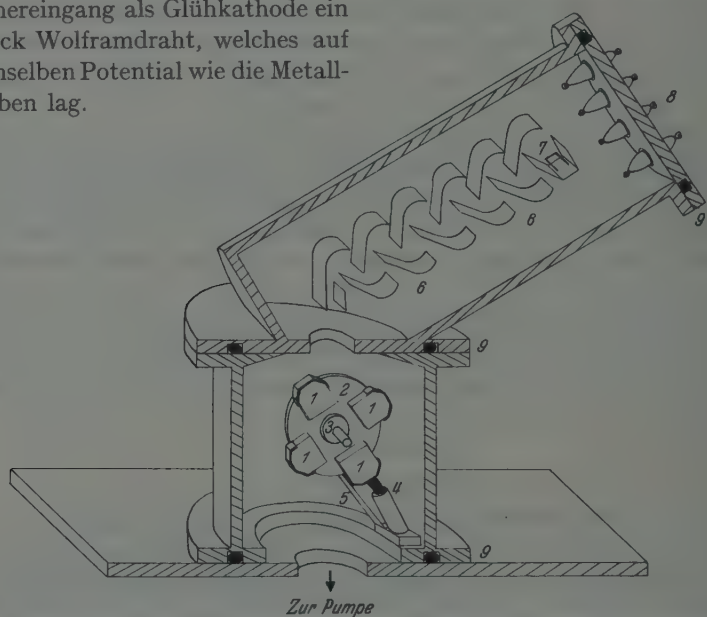


Fig. 1. Schematischer Schnitt durch den Rezipienten. *1* Metallproben, *2* Messingscheibe, *3* Drehachse, *4* Stahlbürste, *5* Schleifkontaktfeder, *6* Vervielfacherelektroden, *7* Auffanggitter, *8* Glasdurchführungen, *9* Gummiring-Dichtungen.

Das Hochvakuum erzeugte eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe. In der Pumpleitung lag eine Kühlfalle, welche mit CO_2-Eis oder flüssigem Sauerstoff beschickt wurde. Hiermit ließ sich ein Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Torr herstellen, das mit einer Vakuum-Meßröhre nach Penning gemessen wurde. Die Meßgenauigkeit war dabei um etwa einen Faktor 2 unsicher. Ein besseres Vakuum ließ sich nur durch tagelanges Pumpen erreichen, doch unterschritt der Druck dabei nicht $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

b) Nachweis der Elektronen mit dem Sekundärelektronenvervielfacher.

Die in der Einleitung erwähnten Autoren beobachteten die Elektronenemission durch Zählrohrentladungen. Um die Beobachtungen im Vakuum durchzuführen, wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher

verwendet*. Ein solcher verstärkt einzelne Elektronen im Vakuum so weit, daß die an seinem Ausgang auftretenden Impulse mit den gewohnten elektronischen Hilfsmitteln weiter verstärkt und registriert werden können. Der benötigte Vervielfacher mußte gegen die Einwirkung von Luft einigermaßen unempfindlich sein, da eine häufige Belüftung des Rezipienten unumgänglich war. Es wurde daher ein 13stufiger Sekundärelektronenvervielfacher nach ALLEN[6] gebaut. Als Elektrodenmaterial wurde eine CuBe-Legierung mit 2% Beryllium verwendet**. Diese Legierung weist nach einer Glühbehandlung im Vakuum eine recht hohe Sekundärelektronenausbeute auf. Gegen eine kurzzeitige Lufteinwirkung ist sie verhältnismäßig unempfindlich. Außerdem läßt sich die Ausbeute jederzeit durch erneutes Glühen im Vakuum wieder erhöhen, wenn sie durch längeres Lagern an der Luft gesunken ist***. Zwischen je zwei benachbarten Elektroden des Vervielfachers lag eine Spannung von ungefähr 375 V. Die letzte Elektrode, an welcher die Impulse abgenommen wurden, lag auf positiver Hochspannung von 4,5 kV, während die erste Elektrode eine positive Spannung von ungefähr 50 V erhielt.

Die von den Metallproben oder der Glühkathode emittierten Elektronen wurden durch eine kreisförmige Öffnung im unteren Flansch des Vervielfachergehäuses auf die erste Elektrode des Vervielfachers geschossen. Die am Widerstand des Auffanggitters bei der Ankunft eines Elektronenpaketes auftretenden Spannungsimpulse wurden über einen Kondensator dem Steuergitter der ersten Verstärkerröhre zugeführt. Zur Impulsverstärkung diente ein Breitbandverstärker (obere Grenzfrequenz 5 MHz, Verstärkung $3 \cdot 10^4$). Dieser bestand aus einem unmittelbar über dem Vervielfachereingang angebrachten Vorverstärker und einem Hauptverstärker. Die Anordnung gibt Fig. 2 wieder.

Die aus der Impulshöhenverteilung des Vervielfachers sich ergebende unterschiedliche Höhe der Impulse machte die Einschaltung eines

* Eine andere Möglichkeit bietet sich dadurch, daß die emittierten Elektronen beschleunigt werden, das Fenster eines im Vakuum aufgestellten Zählrohres durchdringen und auf diese Weise gezählt werden. Es zeigte sich jedoch bei dieser Anordnung, daß nicht ausgeheizte Metalloberflächen schon bei elektrischen Feldstärken von 10^4 V/cm ohne vorherige mechanische Bearbeitung meßbar Elektronen emittieren[5]. Dieser Effekt würde den durch die Bearbeitung erzeugten Strom überdecken.

** Herrn Dipl.-Phys. WENDT vom Physikalischen Institut in Hamburg sind wir für seine Ratschläge beim Bau des Vervielfachers sowie für die Überlassung des Elektrodenmaterials zu Dank verpflichtet.

*** Das Glühen erfolgte mit einem Hochfrequenzsender. Der Sender wurde von Herrn Dipl.-Phys. HORSTMANN in unserem Institut gebaut, welchem wir für seine Mithilfe beim Ausheizen des Vervielfachers danken.

[5] KERNER, K., u. H. RAETHER: Z. angew. Phys. **6**, 212 (1954).

[6] ALLEN, J. S.: Rev. Sci. Instrum. **18**, 739 (1947).

Amplitudendiskriminators[7] erforderlich. Dieser gab nur Impulse, deren Höhe einen einstellbaren Wert zwischen 0 und 30 V überschritt, an das Zählgerät weiter. Die Registrierung der Impulse erfolgte mit einem Strahlungsmeßgerät der Firma Siemens. Von diesem eigentlich für die Zählung von Zählrohrimpulsen hergestellten Gerät wurde der Mittelwertmesser zur Zählung der mittleren Zahl der Impulse in der Sekunde benutzt. Das Anzeigegerät war in statistischen Impulsen pro Sekunde geeicht und gestattete die Registrierung von Impulsfolgefrequenzen bis zu 10^4 Imp/sec. Es verfügte über Einstell-Zeitkonstanten von 0,5 bis 10 sec, die je nach

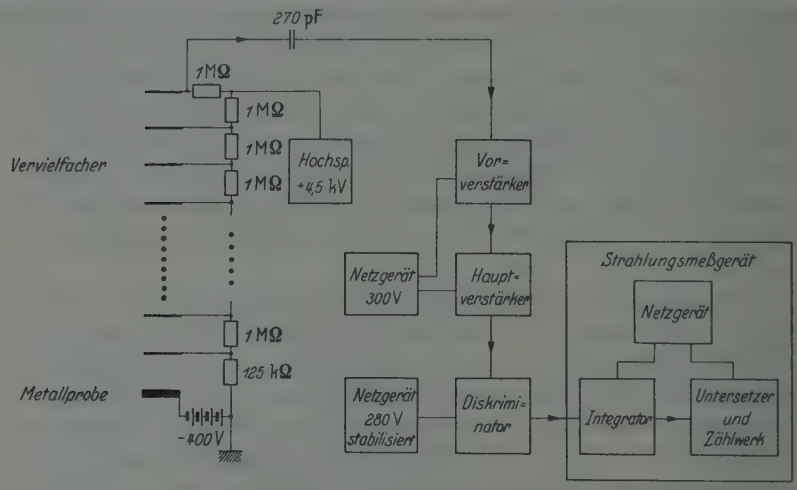


Fig. 2. Blockschaltbild der Zähleinrichtung.

Bedarf zum Ausgleich der statistischen Schwankungen der Impulszahlen eingeschaltet werden konnten. Bei der Aufnahme von zeitlich abklingenden Emissionsvorgängen wurde eine Zeitkonstante gewählt, die klein gegen die des Abklingvorganges war, um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch eine zu langsame Einstellgeschwindigkeit des Instrumentes zu vermeiden. Das Strahlungsmeßgerät war durch ein mechanisches Zählwerk mit vorgeschaltetem dekadischem Untersetzer auch für die Zählung von Einzelimpulsen eingerichtet. Es wurden jedoch nur Emissionsvorgänge beobachtet, die mit dem Mittelwertmesser zu registrieren waren, da der Nulleffekt der gesamten Nachweisanordnung einwandfreie Messungen bei Impulszahlen unter 2 Imp/sec zunichte machte. Messungen wurden grundsätzlich nur dann ausgeführt, wenn der Nulleffekt, der im allgemeinen unter 0,5 Imp/sec lag, einen Wert unter 1 Imp/sec hatte.

[7] Elmore, W. C., u. M. Sands: Electronics Experimental Techniques, New York: McGraw-Hill 1949, S. 202.

Bei den Messungen betrug die Diskriminatorspannung in der Regel 5 V. Es war nicht möglich, auch die kleinsten Impulse dem Zählgerät zuzuführen, da diese im Untergrund, dem Röhrenrauschen und dem Netzbrumm, untergingen. Um aus einer bei diesem Wert erhaltenen Impulszahl die Gesamtzahl der Impulse zu bestimmen, mußte jeweils vor dem Beginn einer Messung die integrale Impulshöhenverteilung der Nachweisvorrichtung aufgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde die im Rezipienten angebrachte Glühkathode geheizt und die Glühelektronen dem Vervielfacher zugeführt. Es wurde die Zahl $Z(U)$ der Impulse gezählt, deren Amplitude größer war als die Diskriminatorspannung U, und die Funktion $Z(U)$ aufgenommen. Man erhielt in guter Annäherung eine Exponentialfunktion, welche auf den Wert $U = 0$ extrapoliert wurde. Mit dem so gewonnenen Korrektionsfaktor waren die bei $U = 5$ V erhaltenen Impulszahlen zu multiplizieren.

3. Die Meßergebnisse.

a) Die Emission nach einer Bearbeitung mit der Stahlbürste.

Es wurde eine Reihe von Metallen auf ihre Emission sowie deren zeitliches Abklingen nach einer Bearbeitung mit der Stahlbürste geprüft. Von den untersuchten Metallen zeigten

Fe, Ni, Zn, Cu, Au, Ag, Pt

eine mit der verwendeten Apparatur nicht nachweisbare oder aber sehr geringe und schnell abklingende Emission, die nach 10 sec bereits unter 2 Elektr./sec·cm² lag. Dagegen lieferten metallische Elemente aus den ersten Hauptgruppen des Periodischen Systems der Elemente mehr oder weniger intensive Emissionsströme*.

Diese zeigten keine Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke, welche in der Größenordnung von 500 V/cm lag. Eine Verringerung der an den Metallproben liegenden negativen Vorspannung um 200 V brachte nur eine Verringerung der Impulszahlen um etwa 20%. Mit dem Glühdraht angestellte Versuche zeigten, daß bei Glühelektronen eine ähnliche Abnahme zu verzeichnen war. Die Abnahme ist somit auf die geringere Ausbeute an Sekundärelektronen auf der ersten Vervielfacherelektrode zurückzuführen. Denn mit der Verringerung der Ausbeute sank die mittlere Verstärkung des Vervielfachers, der bei der Aufnahme der Impulshöhenverteilung gefundene Korrektionsfaktor vergrößerte sich, und man erhielt bei gleichbleibenden Emissionsströmen für die vorgegebene Diskriminatorspannung kleinere Impulszahlen.

* Den Herren Professor Dr. Bode und Dipl.-Chem. Wolfrum vom Chemischen Institut in Hamburg haben wir für die Überlassung einiger Metallproben zu danken.

Ferner mußte die Metalloberfläche vor der Bearbeitung gut gereinigt werden. Die Emission war durch einen auf die Oberfläche gebrachten dünnen Film von Hochvakuumöl zu unterdrücken. Dagegen war es gleichgültig, ob mit CO_2-Eis oder mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde.

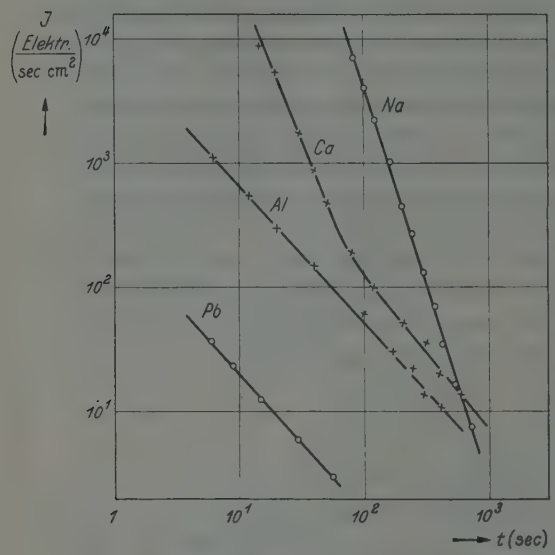


Fig. 3. Emission einiger Metalle aus verschiedenen Gruppen des Periodischen Systems nach Bearbeitung mit einer Stahlbürste.

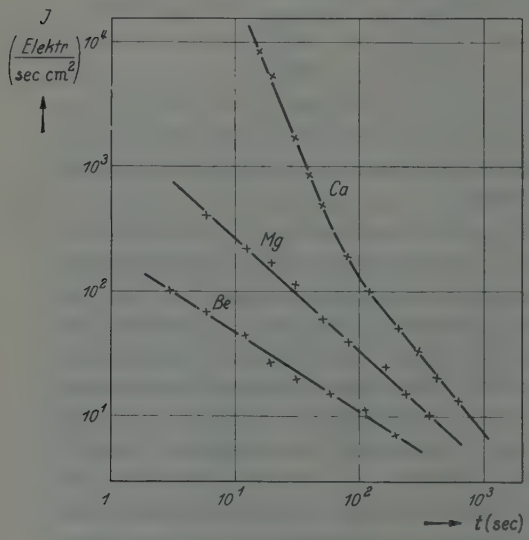


Fig. 4. Emission einiger Metalle der zweiten Hauptgruppe des Periodischen Systems nach Bearbeitung mit einer Stahlbürste.

In den Fig. 3 und 4 finden sich einige der auf diese Weise bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr gemessenen Emissionsströme in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bearbeitung bei etwa gleicher Bearbeitungsintensität. Die Proben wurden zweimal an der Stahlbürste hin- und hergeführt. Die Absolutwerte der Emissionsströme variierten wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Bearbeitungsstärke, die vom Auflagedruck des Werkzeuges und der Härte der Metallprobe abhing, um ungefähr einen Faktor 2. Dagegen blieb die Gestalt der Abklingkurven im wesentlichen erhalten. Bei den meisten Metallen lassen sich die Abklingkurven in dem betrachteten Zeitintervall bei der Verwendung eines doppelt-logarithmischen Maßstabes durch Geraden annähern. Dem entsprechen Abklingfunktionen der Gestalt

$$I = C \cdot t^{-x},$$

wobei der Exponent x und die Intensität der Emission, charakterisiert durch den Faktor C, für die einzelnen Metalle kennzeichnend sind. Wegen

der statistischen Streuung der Meßwerte während des Abklingens und der nicht vollständigen Reproduzierbarkeit der Kurven bei mehreren Versuchen liegen die Fehler bei der Bestimmung von x in der Größenordnung von 10%.

Ordnet man die Metalle nach fallender Intensität der Emission, so ergibt sich mit den zugehörigen aus Fig. 3 und 4 entnommenen Werten von C* und x die folgende Tabelle 1:

Tabelle 1.

	Metall						
	Na	Sr	Ca	Al	Mg	Pb In	Be
C	$6 \cdot 10^9$	—	$1 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^3$	$2{,}5 \cdot 10^3$	$2{,}5 \cdot 10^2$	$2{,}5 \cdot 10^2$
x	3,1	—	2,5	1,1	0,9	1,1	0,7

Der Kurvenverlauf beim Indium entspricht ganz dem des Bleis. Die Werte von C und x für Calcium beziehen sich auf den ersten, steilen Teil der Kurve. Nach etwa 50 sec ändert sich die Abklingfunktion. Nach Durchlaufen eines Übergangsgebietes erhält man eine weniger stark geneigte Gerade, für die

$$x = 1{,}2$$

ist.

Strontium wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich, daß die Emissionsströme mindestens von gleicher Größenordnung wie beim Ca sind. Da jedoch als Sr-Proben nur große Späne vorhanden waren, welche die Herstellung einer einheitlichen und sauberen Oberfläche nicht gestatteten, waren die Meßergebnisse sehr schlecht reproduzierbar. Es sind daher in der Tabelle 1 keine Daten für das Verhalten dieses Metalls angegeben. Auch wird auf die Darstellung der gewonnenen Meßkurven verzichtet. Die Stellung in der Reihenfolge ist dagegen gesichert.

b) Die Emission nach einer Bearbeitung mit Schmirgelpapier.

Da Haxel, Houtermans und Seeger[8] nach dem Schmirgeln auch solcher Metalle, welche laut Abschnitt a dieses Kapitels nach einer Bearbeitung mit der Stahlbürste nicht emittieren, Nachströme gefunden hatten, wurden einige dieser Metalle mit Schmirgelpapier bearbeitet. Fig. 5 zeigt die nach zweimaligem Hin- und Herfahren der Probe an Schmirgelpapier (Korundpapier, Körnung 180) erhaltenen Nachströme bei Au, Cu und Fe. Man sieht, daß bei annähernd gleichen Intensitäten

* Bei der Bestimmung von C wurde I in Elektr./sec·cm² und t in sec gemessen.

[8] Haxel, O., F. G. Houtermans u. K. Seeger: Z. Physik **130**, 109 (1951).

alle Abklingexponenten im Rahmen der Meßgenauigkeit den Wert 1,0 haben, daß also hier das Gesetz

$$I \cdot t = \text{const} \approx 2 \cdot 10^2 \,\text{Elektr./cm}^2$$

erfüllt ist.

Nach den im Abschnitt a beschriebenen Versuchen war zu vermuten, daß diese Emission keine Eigenschaft der Metalle ist, sondern daß sie durch das Schmirgelpapier hervorgerufen wurde. In einem weiteren Versuch wurde daher Schmirgelpapier an Stelle der Metallprobe eingespannt und auch dieses geschmirgelt. Fig. 5 zeigt das Ergebnis in der oberen Kurve. Man erhält Nachströme von recht erheblicher Intensität, welche ebenfalls nach dem oben erwähnten Gesetz abklingen:

$$I \cdot t \approx 6 \cdot 10^3 \,\text{Elektr./cm}^2.$$

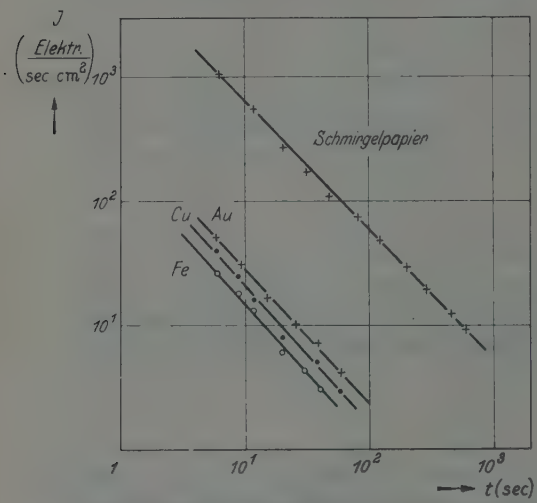


Fig. 5. Emission nach Bearbeitung mit Schmirgelpapier.

4. Diskussion der Meßergebnisse.

Zunächst sind die bei Verwendung der Stahlbürste gewonnenen Ergebnisse zu besprechen. Als Folge einer mechanischen Bearbeitung der Oberfläche emittieren die angegebenen Metalle im Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr negative Teilchen. Die negative Ladung der Teilchen ist dadurch sichergestellt, daß sie nur bei der Beschleunigung mit einer positiven Spannung Sekundärelektronen auf der ersten Vervielfacherelektrode erzeugen. Da, wie im folgenden gezeigt wird, vermutlich chemische Reaktionen die Emission der Teilchen bewirken, ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich wie bei Versuchen von Haber und Just[9] (s. unten) um Elektronen handelt.

Auffallend ist, daß nur besonders unedle Metalle, welche chemisch sehr aktiv sind, Emissionsströme zeigen. Der unedle Charakter der Metalle nimmt in den Hauptgruppen des Periodischen Systems der Elemente von rechts nach links und von oben nach unten zu. Eine ähnliche Tendenz ist bei den Intensitäten der Emissionsströme zu verzeichnen. Besonders charakteristisch hierfür sind die Kurven aus Fig. 4, welche die Emission von drei untereinander stehenden Elementen der 2. Hauptgruppe zeigen. Die Intensitäten nehmen von Be zum Ca beträchtlich zu.

[9] Haber, F., u. G. Just: Ann. Phys. **30**, 411 (1909).

In Fig. 3 sind die Nachströme von vier charakteristischen Elementen der ersten vier Hauptgruppen zusammengestellt. Hier wachsen die Intensitäten von der vierten zur ersten Hauptgruppe ebenfalls sehr stark. Es zeigt sich also eine gewisse Systematik.

Die Zusammenhänge deuten darauf hin, daß es sich um Begleiterscheinungen chemischer Reaktionen handelt. Die Elektronenemission bei chemischen Prozessen wurde an der flüssigen Legierung NaK_2 schon von HABER und JUST[9] gefunden und sehr eingehend von RICHARDSON und Mitarbeitern[10] experimentell und theoretisch untersucht. HABER und JUST zeigten durch Ablenkversuche, daß es sich bei den emittierten Teilchen, welche sie wegen der relativ großen Intensität der Ströme mit dem Elektrometer nachweisen konnten, um Elektronen handelte. PAPROTH, RATHJE und STRANSKI[11] fanden diese Emission auch bei der Bildung von AgJ an durch Abdampfen der Oberflächenschichten gereinigten Silberproben.

SEIDL und ROUBINEK[12] bestätigten durch Versuche an Zählrohren die Bedeutung der Gasatmosphäre für die Elektronenemission. Sie zeigten, daß reine Zählrohrkathoden nur bei der Anwesenheit von Sauerstoff ($p_{O_2} = 1$ Torr) emittieren und erklärten den Abklingvorgang durch das mit Hilfe von Diffusionsvorgängen erfolgende Aufwachsen von Oxydschichten. Diese Annahme wurde nicht nur durch Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Emission nahegelegt, sondern auch durch die Tatsache, daß die Funktion des Abklingvorganges nach den Messungen dieser Autoren sich im Verlaufe der Beobachtung ändern kann. Während dieser Verlauf bei einer allmählichen Bedeckung der Oberfläche mit einer monoatomaren Gashaut wenig wahrscheinlich ist, dürfte er beim Übergang von extrem dünnen zu dickeren Oxydschichten möglich sein.

Das zeitliche Abklingen der in den Fig. 5 und 6 wiedergegebenen Emissionsströme erfolgt keineswegs immer nach dem Gesetz $I \cdot t = \text{const.}$ Während der Exponent x bei Al, Mg, Pb und In wenigstens ungefähr gleich 1 ist, erhält man bei Na und Ca bedeutend größere, bei Be kleinere Werte. Auch der Knick in der Abklingkurve für Ca deutet darauf hin, daß im allgemeinen andere Verhältnisse herrschen, als sie in [13] gefunden wurden. Die Deutung der Elektronenemission als Folge einer Bildung von Oxydschichten auf der durch die Bearbeitung freigelegten Metalloberfläche läßt verschiedene Abklingfunktionen für verschiedene Metalle

[10] RICHARDSON, O. W.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **222**, 1 (1921). — RICHARDSON, O. W., A. K. DENISOFF u. a.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **105**, 468 (1924); **115**, 20 (1927); **130**, 217 (1930); **132**, 22 (1931); **144**, 46 (1934); **145**, 18 (1934); **146**, 524 (1934); **148**, 533 (1935); **150**, 495 (1935).

[11] PAPROTH, H., W. RATHJE u. I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem. **56**, 409 (1952).

[12] SEIDL, R., u. F. ROUBINEK: Czech. J. Phys. **2**, 84 (1953); **3**, 309 (1953).

[13] HAXEL, O., F. G. HOUTERMANS u. K. SEEGER: Z. Physik **130**, 109 (1951).

und eine Veränderung der Abklingfunktion im Verlauf der Messung durchaus zu. Der Sauerstoff entstammt dem im Rezipienten verbleibenden Gasdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Da bei den Metallen Fe, Ni, Zn, Cu, Au, Ag, Pt keine oder eine kaum meßbare Elektronenemission beobachtet wurde, muß man annehmen, daß die Oxydation dieser Metalle bei so geringen Gasdrucken zu langsam erfolgt, um meßbare Intensitäten zu erhalten. Damit in Einklang steht die Beobachtung, daß z. B. Zn und Fe bei einer Erhöhung des Sauerstoffdruckes ebenfalls Emissionsströme liefern. Die Versuche über die Abhängigkeit der Elektronenemission vom Sauerstoffdruck sind noch nicht abgeschlossen.

Nach einer Bearbeitung mit Schmirgelpapier erhält man andere Ergebnisse. Da dieses nach dem Schmirgeln selbst Elektronen emittiert, ist die in Fig. 5 dargestellte Emission der drei Metalle offenbar darauf zurückzuführen, daß auf den Proben Schmirgelkörner zurückbleiben. Je weicher das geschmirgelte Metall ist, desto mehr Körner werden auf der Oberfläche verbleiben, und um so größer werden die Intensitäten der Emissionsströme sein, welche natürlich demselben Abklinggesetz gehorchen müssen wie das Schmirgelpapier. Vermutlich sind die Ergebnisse von Haxel, Houtermans und Seeger durch diesen Effekt zu deuten, denn einerseits entspricht das von ihnen angegebene Abklinggesetz dem des Schmirgelpapieres, und andererseits stimmt die aufgeführte Reihenfolge der Intensitäten mit der Härteskala der betreffenden Metalle überein. Es ist daher verständlich, daß bei den Versuchen dieser Verfasser kein Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften der Metalle festzustellen war.

Eine Erklärung der Nachströme des Schmirgelpapieres durch chemische Prozesse ist nicht wahrscheinlich, da Korund chemisch wenig aktiv ist und sicher nicht oxydieren kann. Kramer fand nach dem Zertrümmern von Korund und anderen Nichtmetallen ebenfalls Emissionsströme und deutete sie als Folge von Aufladungserscheinungen[14].

J. Lohff und H. Raether,
Hamburg, Institut für Angewandte Physik der Universität.

[14] Kramer, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 321–333 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld.

Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium.

Von

R. Nossek.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Juli 1955.)

K-Atome wurden auf einer tiefgekühlten (90° K), feuerpolierten Glasfläche kondensiert und der elektrische Widerstand der so entstandenen Schichten in Abhängigkeit von ihrer Dicke gemessen. Im Dickebereich $D > 130$ Å verläuft der elektrische Widerstand entsprechend den Forderungen der Weglängentheorie von Fuchs und Chambers. Durch Anwendung dieser Theorie auf die experimentellen Ergebnisse unter der Voraussetzung, daß keine Elektronen an den Grenzflächen spiegelnd reflektiert werden, wird die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen im Kalium bei 273° K zu 360 ± 20 Å bestimmt. Der exponentielle Abfall des elektrischen Widerstandes im Dickebereich bis zu einer Monoschicht kann dahin gedeutet werden, daß die „Schichten" in dieser ersten Phase aus Inseln bestehen und die Leitfähigkeit dieser noch nicht zusammenhängenden Schichten durch Tunneleffekt bewirkt wird. Der Temperaturkoeffizient der Schichten war durchweg positiv und variierte zwischen 2,5 und $6 \cdot 10^{-3}$ pro Grad.

Einführung.

In der von Drude [*4*] und Lorentz [*13*] entwickelten und von Sommerfeld [*18*] vollendeten Elektronentheorie der Metalle wird die spezifische Leitfähigkeit σ auf elementare Größen zurückgeführt und durch die Beziehung:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot l}{m v} \tag{1}$$

ausgedrückt. Sie besagt, daß σ außer von der Elementarladung e und dem Impuls mv der schnellsten Elektronen nur von der Zahl n der im Sommerfeldschen Sinne freien Elektronen pro Volumeneinheit und der mittleren freien Weglänge l abhängig ist.

In der Quantenmechanik sind die Leitungselektronen nicht frei. Nur wenn sie alle demselben nicht gefüllten Energieband angehören, wie dies bei den einwertigen Metallen der Fall ist, können sie nahezu als frei im Sinne Sommerfelds betrachtet werden. Für diese Metalle darf dann ein freies Elektron pro Atom angenommen werden.

Die mittlere freie Weglänge l wurde von Drude [*4*] in Anlehnung an die gaskinetische Vorstellung eingeführt als der mittlere Weg

zwischen zwei Zusammenstößen der Elektronen mit den Atomrümpfen. Später wurde sie von Lorentz [13] in folgender Weise definiert: Äußere Kräfte mögen eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Metall bewirken. Nach Abschalten dieser Kräfte wird diese nach einer bestimmten Zeit, der Relaxationszeit τ, infolge der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomrümpfen in die den Gleichgewichtszustand charakterisierende ungestörte Verteilung übergehen. Die mittlere freie Weglänge wird als Produkt aus der Relaxationszeit τ und der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen definiert:

$$l = v \cdot \tau. \tag{2}$$

Experimentell kann l aus der spezifischen Leitfähigkeit oder dem Hall-Koeffizienten dünner Schichten bzw. Drähte oder dem anomalen Skin-Effekt bestimmt werden. Die älteste Methode ist die Messung der spezifischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten oder Drähten, auf die bereits Thomson [22] hingewiesen hat.

Er führt die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit bei dünnen zusammenhängenden Schichten bzw. Drähten darauf zurück, daß die nahen Grenzflächen eine Verkürzung der mittleren freien Weglänge bewirken. Die Beziehung, die das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Schicht zu der des massiven Metalles σ/σ_∞ mit der mittleren freien Weglänge l und der Foliendicke D verknüpft, wird von Thomson [22] mit

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{D}{2l}\left[\frac{3}{2} + \ln\frac{l}{D}\right] \quad \text{für} \quad D < l \tag{3}$$

angegeben. Eucken und Förster [5] haben als erste durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit dünner Ag-Drähte bei tiefen Temperaturen die mittlere freie Weglänge der freien Elektronen in Ag bestimmt. Lovell [14] hat sie etwas später aus Widerstandsmessungen für Cs und Rb bestimmt. Er ging dabei so vor, daß er in einer von ihm abgeleiteten Formel durch Einsetzen entsprechender Werte für l den zu erwartenden Verlauf des spezifischen Widerstandes mit dem experimentell erhaltenen verglich. Aus der qualitativ guten Übereinstimmung schloß er, daß der für l angenommene Wert richtig ist*. Bei Kalium stieß er jedoch auf die Schwierigkeit, daß die Leitfähigkeit der Schichten weder reproduzierbar noch zeitlich konstant war.

Die theoretischen Zusammenhänge wurden später exakt von Fuchs [7], Chambers [14] u. a. ausgearbeitet und von Sondheimer [19] und H. Mayer [15] zusammenfassend dargestellt. Danach muß für eine

* Außer diesen semiquantitativen Bestimmungen der mittleren freien Weglänge wurden mit der Methode der dünnen Schichten weitere durch Euler [6] an Gold, Niebuhr [17] und Andrew [2] an Zinn und Justi [9] an Wismut durchgeführt.

dünne, von zwei planparallelen Flächen begrenzte Metallschicht folgende Beziehung gelten:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{2k}(1-p)\int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right)\frac{1-e^{-kt}}{1-pe^{-kt}}\,dt. \tag{4}$$

σ = spezifische Leitfähigkeit der Schicht; σ_∞ = spezifische Leitfähigkeit des massiven Metalls; p = der Bruchteil der an den Grenzflächen spiegelnd reflektierten Elektronen und $k = D/l$ = das Verhältnis der Schichtdicke D zur mittleren freien Weglänge l.

Diese für den Experimentator unhandliche Formel vereinfacht sich für den Fall $p = 0$ und $k \leqq 0{,}2$ zu

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\sigma_\infty}{l}\,[\ln(l/D) + 0{,}4228]. \tag{5}$$

Der Gültigkeitsbereich dieser Formel wird nach dickeren Schichten hin durch die Forderung $k \leqq 0{,}2$ und nach dünneren hin durch die experimentell nicht restlos zu verwirklichende Voraussetzung der Planparallelität der Grenzflächen abgegrenzt. Bei Aufdampfschichten wird man wegen des statistischen Charakters des Aufdampfvorganges* mit einer atomaren Rauhigkeit von mindestens 1 bis 2 Atomdurchmessern rechnen müssen, so daß die Forderung der Planparallelität frühestens bei einer Schichtdicke, die 10 bis 20 Gitterkonstanten überschreitet, als erfüllt angesehen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde angestrebt, die Entwicklung der metallischen Leitfähigkeit beim Übergang vom einzelnen Atom zum kompakten Metall quantitativ zu erfassen, die Gültigkeit der Weglängentheorie zu prüfen und die mittlere freie Weglänge für Kalium experimentell zu bestimmen.

Experimentelles.

Bei der Herstellung von Aufdampfschichten muß darauf geachtet werden, daß die Eigenschaften einer reinen Schicht nicht durch den Einbau von Fremdatomen verfälscht werden. Man muß sie also in einem Vakuum herstellen, in dem die Forderung erfüllt ist, daß die Zahl q der pro Zeit- und Flächeneinheit aus dem Restgas auf den Schichtträger auftreffenden Fremdatome klein bleibt gegenüber der verwendeten Atomstrahldichte d. Ist letztere von der Größenordnung $d \sim 10^{15}$ Atome/cm² sec, so muß $q < 10^{13}$ At/cm² sec sein, was nach einfachen gaskinetischen Überlegungen bei einem Druck von 10^{-10} bis 10^{-9} mm Hg erfüllt ist. Um ein so gutes Vakuum zu erreichen, wurde zur Durchführung der Versuche eine Zelle aus Hartglas verwendet, die über eine Adsorptionskohletasche

* Siehe hierzu HAMBURGER, L.: Ann. d. Phys. **10**, 652 (1931).

und eine Hg-Kühlfalle unmittelbar an eine dreistufige Diffusionspumpe aus Hartglas unter Vermeidung von Schliffen und Hähnen angeschmolzen war. Nach dem Entgasen (Zelle und Adsorptionskohle wurden einige Stunden bei laufender Pumpe auf 550° C erhitzt) wurde das erstrebte Vakuum von $\sim 10^{-9}$ mm Hg erreicht (gemessen mit dem Ionisationsmanometer nach Alpert [*1*]) und während der gesamten Versuchsdauer aufrecht erhalten.

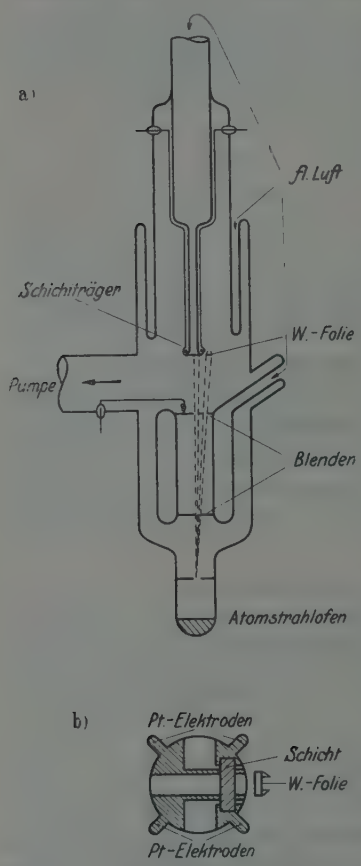


Fig. 1 a u. b. a Versuchszelle; b Aufsicht auf die Küvette.

Die Meßzelle ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die aus dem Atomstrahlofen kommenden Kaliumatome werden mit tiefgekühlten Blenden so ausgerichtet, daß ein Teil auf dem mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Schichtträger als Brücke zwischen zwei Pt-Elektroden kondensiert (Fig. 1 b). Der andere Teil fällt auf eine *W*-Folie, die zur Bestimmung der Atomstrahldichte nach der Methode von Langmuir [*11*] dient. Diese beruht darauf, daß Atome von Metallen niedriger Austrittsarbeit beim Auftreffen auf glühende Metalle hoher Austrittsarbeit als Ionen wieder verdampfen. Aus dem gemessenen Ionenstrom wird auf die Zahl der pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit fallenden K-Atome geschlossen.

Vor jeder Messung wurde der als Küvette ausgebildete Schichtträger, eine feuerpolierte Glasfläche, auf 400° C erhitzt, während die Kühltasche mit flüssiger Luft beschickt wurde. Dadurch wurde der Meßraum von im Restgas eventuell noch vorhandenen adsorptionsfähigen Fremd-Atomen bzw.-Molekülen weitgehend befreit. Während dieser Zeit wurde die *W*-Folie geglüht und der Atomstrahl auf sie freigegeben. Nachdem auch die Küvette des Schichtträgers mit flüssigem Sauerstoff beschickt worden war, konnte mit Hilfe eines an der Schichtträgerfläche angebrachten Thermoelementes festgestellt werden, daß diese bereits 4 bis 5 min nach dem Einfüllen die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs angenommen hatte. Daraufhin wurde der Atomstrahl auf die Küvette freigegeben und der Widerstand der sich aufbauenden Schicht mit der

üblichen Methode der Strom- und Spannungsmessung kontinuierlich in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit gemessen. Da die Temperatur des Atomstrahlofens während der Messung konstant gehalten wurde, wuchs die Schichtdicke proportional zur Zeit.

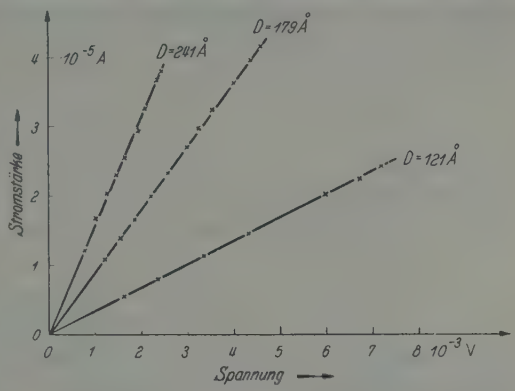


Fig. 2. Kennlinien dreier Kaliumschichten verschiedener Schichtdicke bei 90° K.

Die angeführte Meßmethode ist allerdings nur zulässig, wenn im Bereich der verwendeten Spannungen das OHMsche Gesetz gültig ist. Ferner, wenn die Widerstandsänderungen, die durch zeitliche Strukturveränderungen der Schicht verursacht werden, so gering sind, daß die Zuordnung Widerstand–Schichtdicke innerhalb der Meßgenauigkeit eindeutig ist. Das Ergebnis der experimentellen Prüfung obiger Bedingungen ist in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Fig. 2 zeigt die gute Proportionalität zwischen Stromstärke und Spannung für drei verschiedene Schichtdicken. Das in Fig. 3 dargestellte Ergebnis wurde gewonnen, indem der Atomstrahl nach einer bestimmten Aufdampfzeit gesperrt und das Verhalten des Widerstandes verfolgt wurde. Darauf wurde der Atomstrahl wieder freigegeben und nach etwa 10 min erneut gesperrt usf. Man sieht, daß der Widerstand bei den drei untersuchten Schichtdicken bei gesperrtem Atomstrahl konstant bleibt, woraus man schließen darf, daß die während der gesamten Meßdauer etwa erfolgenden Strukturänderungen so klein sind, daß sie den Widerstand nicht beeinflussen.

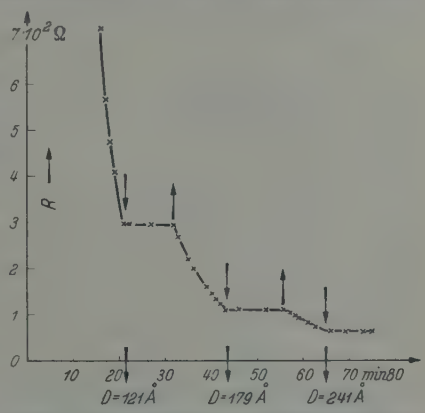


Fig. 3. Das Verhalten des Widerstandes dünner Kaliumschichten bei 90° K. ↓ Atomstrahl gesperrt; ↑ Atomstrahl geöffnet.

Die Meßergebnisse.

Der experimentell beobachtete Verlauf des Widerstandes, in Abhängigkeit von der Massendicke (= Zahl der Atome/cm²) aufgetragen, zeigt

(Fig. 4), daß bis zu etwa einer halben monoatomaren Bedeckung der hohe Widerstand (des Glases) unverändert bleibt. Danach fällt er so stark, daß er bei einer Bedeckung, die einer monoatomaren Schicht entspricht, bereits um vier Zehnerpotenzen, bei einer zwei Atomlagen dicken

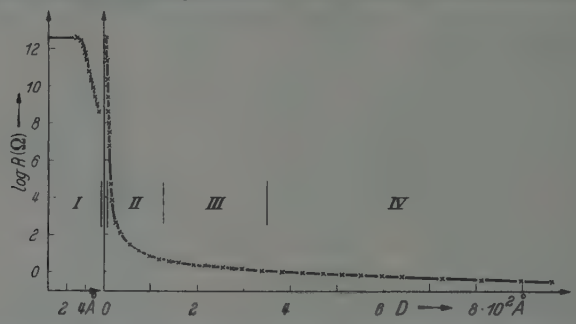


Fig. 4. Der Widerstand R einer Kaliumschicht bei 90° K als Funktion der Schichtdicke unterteilt in die Bereiche: *I* bis zu einer monoatomaren Schicht; *II* Schichtdicke noch in der Größenordnung der Oberflächenrauhigkeit; *III* Gültigkeit der einfachen Chamberschen Näherungsformel (5); *IV* Gültigkeit der allgemeinen Formel (4).

Schicht um weitere vier Zehnerpotenzen kleiner geworden ist. Ergänzend ist in Fig. 5 der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke eingezeichnet.

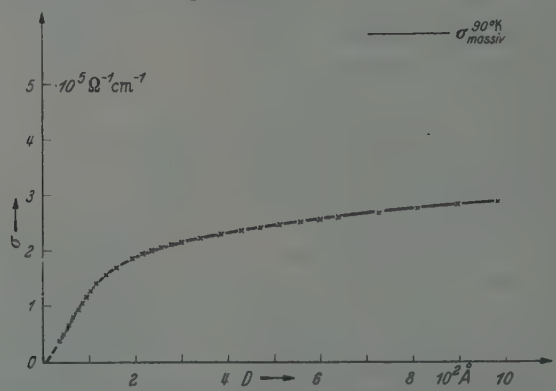


Fig. 5. Die spezifische Leitfähigkeit einer Kaliumschicht bei 90° K in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Die quantitative Analyse dieses Widerstandsverlaufes im Hinblick auf die Theorie der Weglängeneffekte zeigt auf, daß es vorteilhaft ist, den Gesamtverlauf in vier Bereiche zu gliedern. Im ersten Bereich, der den Widerstandsverlauf bis zu etwa einer monoatomaren Schicht umfaßt, kann die Schicht noch nicht als zusammenhängend angesehen werden. Auch in dem sich unmittelbar anschließenden zweiten Bereich der noch sehr dünnen, nur aus wenigen Atomlagen bestehenden aber zusammenhängenden Schicht ist eine der Hauptvoraussetzungen der

Weglängentheorie, nämlich Planparallelität der Grenzflächen noch nicht erfüllt, denn die Schichtdicke ist noch in der Größenordnung der mit dem Aufdampfvorgang notwendigerweise verknüpften Oberflächenrauhigkeit der Schicht. Im dritten Bereich sind die Voraussetzungen der einfachen Näherungsformel (5) erfüllt. Darüber hinaus sind in diesem wie im vierten Bereich auch die Voraussetzungen der allgemeingültigen Formel (4) erfüllt. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment kann vorläufig nur unter der Voraussetzung völlig diffuser Streuung der Elektronen an den Grenzflächen ($p = 0$) vorgenommen werden. In Fig. 6 ist entsprechend der Näherungsformel (5) σ/D gegen $\log D$ aufgetragen. Im Dickenbereich $D = 130$ bis 350 Å liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, aus deren Neigung und Schnitt mit der Abszisse sowohl die mittlere freie Weglänge l als auch die Leitfähigkeit σ_∞ des massiven Metalles gleicher Struktur wie die der Schicht bestimmt werden kann. In Tabelle 1 sind die so bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes bestimmten Werte für $l_{90^\circ\,\mathrm{K}}$ und $\sigma_\infty^{90^\circ\,\mathrm{K}}$ in den Kolonnen 3 und 4 eingetragen. Wendet man nun die aus (1) folgende für alle Metalle gültige Formel $\sigma/l = n^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{-4}/1{,}27\,\Omega^{-1}$ an unter der Voraussetzung ihrer Gültigkeit auch für dünne Schichten, so kann man die mittlere freie Weglänge $l_{273^\circ\,\mathrm{K}}$ für das massive Metall bei 273° K erhalten. Die entsprechenden Werte sind in Kolonne 2 eingetragen. Ihr Mittelwert

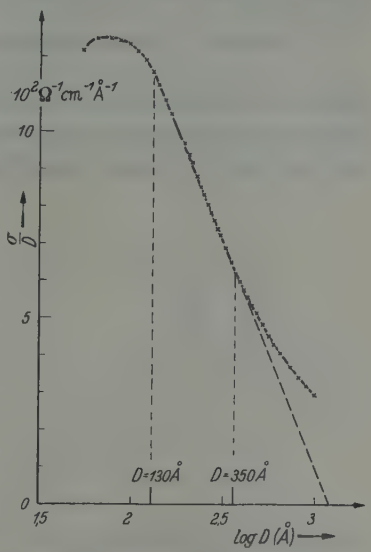


Fig. 6. Verlauf von σ/D als Funktion von $\log D$ (Fuchs-Chambersche Gerade).

Tabelle 1.

Nr.	$l_{273^\circ\,\mathrm{K}}$ Å	$l_{90^\circ\,\mathrm{K}}$ Å	$\sigma_\infty^{90^\circ\,\mathrm{K}}$ $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	Aufdampfgeschwindigkeit Å · min^{-1}
XI/23	358	1071	$4{,}7 \cdot 10^5$	16,7
XI/29	389	1112	4,5	16,7
XI/53	379	1225	5,1	8,3
XI/61	411	1265	4,8	8,3
XI/67	335	1105	5,2	9,0
XI/73	342	1165	5,3	8,6
XII/3.	398	1083	4,3	5,7
XII/35	260	800	4,8	21,4
Mittelwert:	360	1100	$4{,}8 \cdot 10^5$	—

ergibt für die mittlere freie Weglänge des massiven Kaliums bei 273° K

$$l_{273^\circ\,\mathrm{K}} = 360 \pm 20\,\text{Å}.$$

Unter der Annahme eines freien Elektrons pro Atom erhält man demgegenüber aus der SOMMERFELDschen Elektronentheorie für die mittlere freie Weglänge des massiven Kaliums bei 273° K den Wert von $l_{273^\circ\,K} =$ 354 Å in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

In Fig. 7 wird die theoretische Vorhersage im 3. und 4. Bereich der größeren Schichtdicken, für die die einfache Näherungsformel (5) nicht mehr gilt, mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die ausgezogene Kurve ist nach den von SONDHEIMER [*19*] aus der Theorie

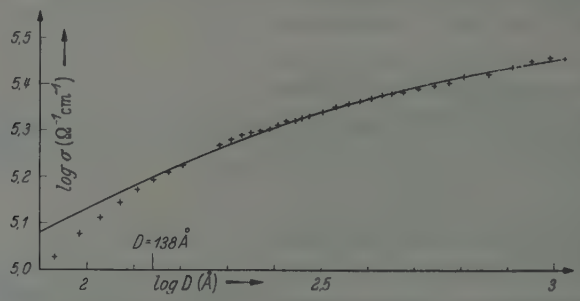


Fig. 7. Zur Gültigkeit der Weglängentheorie: — von der Theorie geforderter und + experimentell gemessener Verlauf von log σ als Funktion von log D.

berechneten Werten gezeichnet, während die Kreuze die Meßpunkte markieren. Abgesehen vom 2. Bereich $D \leq 130$ Å, wo wegen der Oberflächenrauhigkeit keine Übereinstimmung erwartet werden kann, liegen die Meßpunkte in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve.

Trotz dieser guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment kann aus folgenden Gründen der obengenannte experimentell bestimmte Wert für die mittlere freie Weglänge des Kaliums noch nicht als endgültig angesehen werden:

1. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der Schichtdickemessung ist mit einem systematischen Fehler behaftet, der daher rührt, daß die im gesamten Schrifttum* bisher gemachte Annahme, daß die Ionisierungsausbeute der auf die W-Folie auftreffenden K-Atome 100% beträgt, experimentell nicht ausreichend begründet ist. Aus dem in dieser Arbeit gemessenen Widerstand ausreichend dicker Schichten ($D > 1500$ Å) errechnet sich unter der Annahme 100%-iger Ionisation eine höhere spezifische Leitfähigkeit als die des massiven Metalles. Dieses Ergebnis zwingt zum Schluß, daß bei der Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit eine zu kleine Schichtdicke eingesetzt wurde, daß also die

* Schrifttumsnachweis bei H. MAYER: Physik dünner Schichten, Bd. I, S. 45. Stuttgart 1950.

Ionisierungsausbeute kleiner als 100% sein muß. Daher wurde bei der Berechnung der Schichtdicke für die Ionisierungsausbeute der von H. MAYER [*16*] gemessene Wert von 56% zugrunde gelegt. Da die Messungen von H. MAYER [*16*] jedoch die einzigen sind, die eine von 100% abweichende Ionisierungsausbeute ergeben, erscheint es wichtig, diese Frage und die mit ihr eng verknüpfte des Dampfdruckes des Kaliums durch neue experimentelle Messungen mit ausreichender Genauigkeit zu klären.

2. Der Anteil der an den Grenzflächen spiegelnd reflektierten Elektronen p wurde gleich Null gesetzt, was bei mit hoher Aufdampfgeschwindigkeit hergestellten Schichten wahrscheinlich nicht zulässig ist. Um

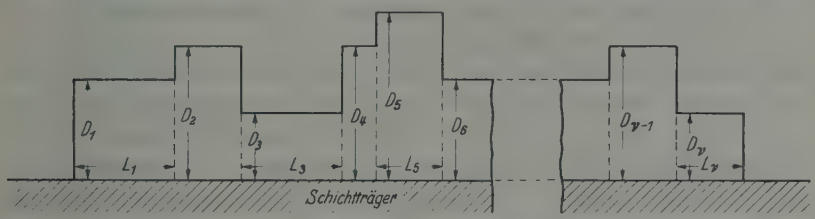


Fig. 8. Zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit: Zweidimensionale Darstellung einer Schicht, deren Dicke in der Größenordnung der Oberflächenrauhigkeit ist.

diesen Anteil p bestimmen zu können, ist die Kenntnis einer weiteren experimentell bestimmbaren Größe notwendig, etwa der des Temperatur- oder des HALL-Koeffizienten.

Diese beiden noch zu klärenden Fragen können daher noch eine Verschiebung des in dieser Arbeit beigebrachten Wertes für die mittlere freie Weglänge des Kaliums bewirken; auf den Nachweis der Gültigkeit der Weglängentheorie bleibt die Korrektur dieses Wertes jedoch ohne Einfluß.

Wie bereits dargelegt, ist die Rauhigkeit der Grenzflächen dafür verantwortlich, daß im 2. Bereich die Meßpunkte von der FUCHS-CHAMBERSschen Geraden abweichen. In diesem Bereich muß zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Schicht diese in kleine Bereiche gleicher Schichtdicke aufgeteilt werden, wie es in Fig. 8 für ein zweidimensionales Modell schematisch gezeichnet ist. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit σ der gesamten Schicht müßte dann nach:

$$\sigma = \bar{\sigma} - \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{i=\nu} \sigma_i - \frac{1}{B \cdot \nu} \cdot \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{L_i}{R_i D_i} \tag{6}$$

erfolgen, wobei mit B = die Breite der Schicht, L_i = die Länge, D_i = die Dicke und R_i = der Widerstand bzw. σ_i die spezifische Leitfähigkeit des i-ten Teilbereiches bezeichnet werden. Da jedoch nur $\sum_i L_i = L$,

$\sum_i R_i = R$ und $\frac{1}{\nu} \sum_i D_i = D$ meßbar sind, wird die spezifische Leitfähigkeit in Wirklichkeit nach

$$\sigma = \frac{L}{B \cdot R \cdot D} = \frac{1}{B} \frac{\sum L_i}{\sum R_i} \cdot \frac{\nu}{\sum D_i} \tag{7}$$

berechnet.

Die verschiedenen Arten der Mittelwertsbildung führen jedoch zum gleichen Ergebnis, sofern die σ_i nicht stark voneinander abweichen. Dies trifft zu bei dickeren Schichten, deren Dicke groß gegen die Rauhigkeit ist. Bei den dünnen Schichten im 2. Bereich, in dem die Schichtdicke noch in der Größenordnung der Oberflächenrauhigkeit ist, müßte jedoch die Mittelbildung nach (7) durch die nach (6) ersetzt werden.

Die scharfe Begrenzung des 2. Bereiches durch die Fuchs-Chambersche Gerade ermöglicht es, die Oberflächenrauhigkeit abzuschätzen. In den vorliegenden Messungen setzt die Fuchs-Chambersche Gerade bei einer Schichtdicke von 120 bis 130 Å ein. Man kann also annehmen, daß bei dieser Dicke die Oberflächenrauhigkeit weniger als 10% der Schichtdicke und daher höchstens 12 bis 13 Å $\cong$ 3 Atomdurchmesser beträgt, ein Wert, der wegen des statistischen Charakters des Aufdampfvorganges zu erwarten war. Man könnte andererseits auch annehmen, daß im 2. Bereich die Elektronen noch stärker gebunden sind, d.h., das Leitungsband noch schmal ist und sich erst innerhalb dieses Bereiches zur normalen Breite wie im massiven Metall entwickelt.

Im ersten Bereich hat man es noch mit einer unzusammenhängenden Schicht zu tun, da die Bedeckung kleiner, höchstens gleich der einer monoatomaren Schicht ist. Die Annahme scheint berechtigt, daß die Schicht innerhalb dieses Bereiches aus einer Vielzahl verschieden geformter Inseln besteht*. Die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Schicht dürfte durch zwei verschiedene Leitungsmechanismen bewerkstelligt werden: zwischen den Inseln durch Tunneleffekt und innerhalb der Inseln durch normale Elektronenleitung. Da der Anteil des elektrischen Widerstandes innerhalb der Inseln klein sein muß gegenüber dem Tunnelwiderstand, wird der Gesamtwiderstand der Schicht wesentlich durch den letzteren bestimmt. Wendet man die Holmsche [8] Kontakttheorie auf eine Vielzahl parallel und hintereinander geschalteter gleichweit entfernter Inseln an, so erhält man einen Ausdruck der Form

$$\log R = A + 0{,}578\, a, \tag{8}$$**

* Andere Annahmen, wie die der Körnertheorie und Stromfäden Swanns [21] und Kings [10] sowie die Theorie der Aggregate von Lichtenecker [12] und von Frey [20] führen zu theoretischen Beziehungen, die in schlechter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stehen.

** Entnommen der Fig. (22,05) für eine Austrittsarbeit von 2 eV aus R. Holm: Electric contacts, S. 177. Stockholm 1946.

wenn man die Austrittsarbeit des massiven Kaliums einsetzt. Hierbei ist R der Schichtwiderstand, a der Abstand zwischen zwei Inseln in Å und A eine Konstante, die unter anderem die Geometrie der Anordnung enthält. Für a erhält man unter der Annahme quadratischer Formen der Insel — andere geometrische Formen bewirken nur unwesentliche Änderungen — die Beziehung:

$$a = (1 - \sqrt{\Theta}) \sqrt{\frac{F}{N}}, \tag{9}$$

worin F die vom Atomstrahl getroffene Fläche in Å², N die Zahl der auf dieser Fläche vorhandenen Inseln und Θ der von den Inseln bedeckte

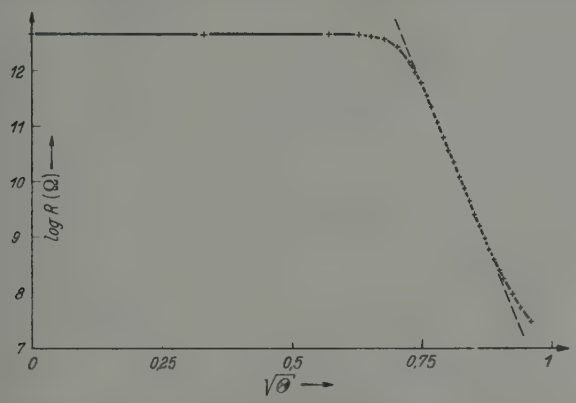


Fig. 9. Der Widerstand R einer bei 90° K entstehenden Kaliumschicht als Funktion der Bedeckung Θ.

Bruchteil der Fläche ist. In (8) eingesetzt erhält man eine Beziehung der Form

$$\log R = B - 0{,}578 \sqrt{\frac{F}{N} \cdot \Theta}, \tag{10}$$

die eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log R$ und $\sqrt{\Theta}$ fordert, was durch das Experiment (Fig. 9) bestätigt wird. Aus der Neigung dieser Geraden läßt sich unmittelbar die Zahl der auf der Fläche F vorhandenen Inseln bestimmen. Da F und Θ bekannt sind, kann man die Zahl der Inseln pro Flächeneinheit, den mittleren Abstand der Inseln a und die pro Insel vorhandene Zahl der Atome berechnen. Man erhält aus dem Experiment für $N \cong 6 \cdot 10^{12}$ Inseln/cm², $a = 4$ bis 10 Å im Bereich der Geraden und entsprechend 50 bis 100 Atome pro Insel. Diese Werte können als Stütze für die Richtigkeit der Vorstellung über die Struktur und den Leitungsmechanismus der Schicht in diesem ersten Bereich angesehen werden.

Der Temperaturkoeffizient.

Um den metallischen Charakter der bei 90° K aufgedampften Schichten zu prüfen, wurde am Ende jeder Messung bei gesperrtem Atomstrahl durch Verminderung des Druckes über dem flüssigen Sauerstoff die Temperatur auf 54° K gesenkt und aus der Widerstandsänderung der Temperaturkoeffizient bestimmt.

Die so gewonnenen Meßpunkte sind in Fig. 10 gegen die spezifische Flächenleitfähigkeit ($\sigma \cdot D$) eingetragen. Dadurch wurde die Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung eliminiert. Der in Fig. 10 wiedergegebene Temperaturkoeffizient erstreckt sich über Schichtdicken bis

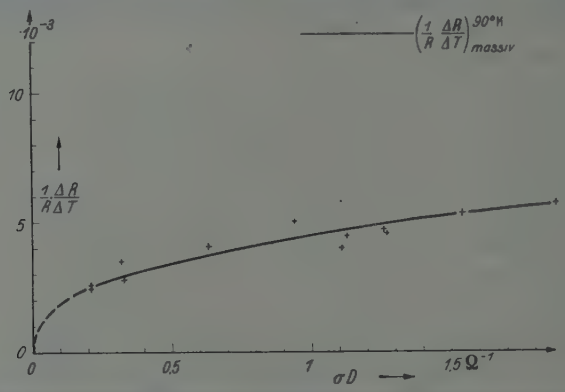


Fig. 10. Der Temperaturkoeffizient dünner Kaliumschichten bei 90° K als Funktion der Flächenleitfähigkeit ($\sigma \cdot D$) im Schichtdickenbereich 0 bis 700 Å.

zu 700 Å. Die große Streuung der Meßpunkte ist teils durch die für diesen Zweck nicht ausreichend genaue Meßanordnung bedingt, teils, weil jeder Meßpunkt an einer anderen mit anderer Aufdampfgeschwindigkeit hergestellten Schicht gewonnen wurde. Trotzdem ist der Anstieg des Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Schichtdicke eindeutig, was qualitativ den Forderungen der Weglängentheorie entspricht. Bemerkenswert ist folgende Beobachtung an nur einigen Atomlagen dicken Schichten, die im höchsten Vakuum hergestellt wurden: Nach beendetem Aufdampfen wurde durch Verschlechterung des Vakuums — indem der Spiegel der flüssigen Luft an der Adsorptionskohle gesenkt wurde — der Temperaturkoeffizient, der zunächst positiv war, Null und schließlich negativ. Diese Beobachtung zeigt deutlich, daß durch den Einbau von Fremdatomen in dünne Metallschichten ihre metallischen Eigenschaften übergehen können in die eines Halbleiters. Sie weist ferner darauf hin, daß der von anderen Autoren häufig beobachtete negative Temperaturkoeffizient dünner Metallschichten auf den Einbau von Fremdatomen aus dem Restgas zurückgeführt werden kann.

Herrn Professor Dr. H. Mayer danke ich herzlich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Ebenso den Herren Dr. Thomas und Dr. Methfessel für viele anregende Diskussionen. Ferner gebührt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten, die die Durchführung dieser Arbeit erst ermöglicht hatten.

Literatur.

[*1*] Alpert, D.: J. Appl. Phys. **24**, 860 (1953). — Alpert, D., and R. S. Buritz: J. Appl. Phys. **25**, 202 (1954). — [*2*] Andrew, E. R.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 77 (1949). — [*3*] Chambers, R. G.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **202**, 378 (1950). — Nature, Lond. **165**, 239 (1950). — [*4*] Drude, P.: Ann. Phys. **1**, 566 (1900); **3**, 370, 869 (1900); **7**, 687 (1902); **14**, 936 (1904). — [*5*] Eucken, A., u. F. Förster: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1**, 43, 129 (1934). — [*6*] Euler: Z. Physik **137**, 318 (1954). — [*7*] Fuchs, K.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 100 (1938). — [*8*] Holm, R.: Electric contacts. Stockholm 1946. — [*9*] Justi u. Mitarb.: Z. Naturforsch. **6a**, 456, 544 (1951). — [*10*] King, R. W.: Phys. Rev. **10**, 291 (1917). — [*11*] Langmuir, I., u. K. H. Kingdon: Science [Lancaster, Pa.] **57**, 58 (1923). — Proc. Roy. Soc. Lond. A **107**, 61 (1925). — [*12*] Lichtenecker, K.: Phys. Z. **25**, 169, 193, 225 (1924). — [*13*] Lorentz, H. A.: Theory of Electrons. Leipzig 1909. — [*14*] Lovell, A. C. B.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **157**, 311 (1936). — [*15*] Mayer, H.: Physik dünner Schichten, Bd. II. Stuttgart 1955. — [*16*] Mayer, H.: Z. Physik **105**, 725 (1937). — [*17*] Niebuhr, J.: Z. Physik **132**, 468 (1952). — [*18*] Sommerfeld, A., u. Bethe: Handbuch der Physik, 24/2. 1933. — [*19*] Sondheimer, E. H.: Adv. Physics **1**, 1 (1952). — [*20*] son Frey, G. S.: Z. Elektrochem. **38**, 260 (1932). — [*21*] Swann: Phys. Z. **14**, 1307 (1913). — Phil. Mag. **28**, 467 (1914). — [*22*] Thomson, J. J.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **9**, 120 (1901).

Dr. R. Nossek, Clausthal-Zellerfeld,
Physikalisches Institut der Bergakademie.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 334—346 (1955).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I.

Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipe.

Von

R. Hosemann und S. N. Bagchi.

(Eingegangen am 14. Juli 1955.)

I. Problemstellung. II. Das Einsteinsche Prinzip der speziellen Relativitätstheorie. III. Das erweiterte Newtonsche Korpuskelprinzip. IV. Das erweiterte de Broglie-sche Pilotprinzip. V. Das erweiterte Huygenssche Prinzip. VI. Die wichtigsten Entartungsfälle der allgemeinen Wellengleichung. VII. Die wichtigsten Entartungsfälle der allgemeinen Phasengleichung. VIII. Die erweiterten de Broglieschen Beziehungen.

I. Problemstellung.

Die Ansicht ist heute vorherrschend, daß die Quanten einer im klassischen Sinn „anschaulichen" Physik nicht gehorchen. Statt dessen liefern Gleichungssysteme die beobachtbaren Eigenschaften der Elementarteilchen, ohne Auskunft über die mikrophysikalische Natur dieser Teilchen geben zu können. Beispielsweise gibt es nur im strahlenoptischen, schon von Hamilton (1827) behandelten Sonderfall definierte Bahnen von Massenpunkten, während die Versuche von de Broglie (1924, 1927), auch für den Beugungsfall zwischen Korpuskeln und Führungswellen zu unterscheiden und nach einem zwischen beiden wirkenden Prinzip zu suchen, bisher zu ernsthaften inneren Widersprüchen führten. Darum nimmt man heute mit Born (1926) an, daß im Beugungsfall nur statistische Aussagen über den Bewegungsablauf eines Teilchens möglich sind oder man gibt in Anlehnung an die Wellenpaketvorstellung Schrödingers (1927) den Korpuskularbegriff ganz auf und spricht nur noch von in Raum und Zeit verschmierten Teilchendichten.

Die Verhältnisse sehen aber ganz anders aus, wenn man die Operatorenformalismen der heutigen Quantentheorie durch einige klar durch Grundgleichungen definierte Prinzipe ersetzt. Diese stellen allerdings gewisse Erweiterungen von aus der klassischen Physik bekannten Begriffen dar und enthalten, wie sich zeigen wird, in gewissen Entartungsfällen auch die quantentheoretischen Formalismen. Die neue Theorie überdeckt damit den gesamten Erfahrungsbereich der klassischen und Quantenphysik.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich nur mit spinfreien Teilchen und vernachlässigt ihre Rückwirkung auf andere Teilchen. Sie baut sich auf vier Prinzipen auf: Dem EINSTEINschen Relativitätsprinzip, sowie einem Pilot-, Korpuskel- und Wellenprinzip, die in vereinfachter Form aus der HAMILTON-DE BROGLIEschen Pilottheorie, der NEWTON-MINKOWSKIschen Punktmechanik und der HUYGENS-MAXWELLschen Wellentheorie bekannt sind. Die Arbeit wird in zwei weiteren Untersuchungen fortgesetzt.

II. Das EINSTEINsche Prinzip der speziellen Relativitätstheorie.

Das von EINSTEIN (1905) gefundene Relativitätsprinzip läßt sich mit MINKOWSKI (1910) bekanntlich in der mathematisch einfachsten Form in einem vierdimensionalen pseudo-euklidischen Raum-Zeit-Kontinuum formulieren, wobei einem Vorschlag von JOOS (1932) folgend alle Weltvektoren in Form von unterstrichenen Dreiervektoren dargestellt werden sollen. Spannt z.B. der Dreiervektor x den dreidimensionalen physikalischen Raum auf und ist t die Ortszeit im benutzten Inertialsystem und c die Lichtgeschwindigkeit, so ist der den MINKOWSKI-Raum aufspannende Vierervektor $\underline{x}$ definiert durch

$$\underline{x} = x + i\,c\,t \cdot s_0; \qquad x = \sum_{j=1}^{3} x_j\, s_j; \qquad i = \sqrt{-1}. \tag{1}$$

Dabei stehen die vier Einheitsvektoren s_j $(j = 0, 1, 2, 3)$ alle zueinander orthogonal.

Differenziert man $\underline{x}$ nach einem Element der Eigenzeit τ, so erhält man bekanntlich die Vierergeschwindigkeit $\underline{v}$:

$$\frac{d\underline{x}}{d\tau} = \underline{v} = (v + i\,c\,s_0)\,k; \qquad v = \frac{dx}{dt}; \qquad dt = k\,d\tau; \qquad k = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}. \tag{2}$$

Das skalare Produkt von $\underline{v}$ mit sich liefert die konstante Invariante

$$\underline{v}^2 = -c^2. \tag{3}$$

Der Vierergradient

$$\underline{\nabla} = \mathrm{grad} + \frac{\partial}{i\,c\,\partial t} \cdot s_0 \tag{4}$$

ist mit HOSEMANN-BAGCHI (1954) eine LORENTZ-invariante Vierfachdipolfunktion $\underline{\nabla}(\underline{x})$ und der D'ALEMBERT-Operator $\Box$ eine Vierfach-Tripolfunktion, gegeben durch das vierdimensionale Faltungsprodukt von $\underline{\nabla}$ mit sich selbst.

$$\Box(\underline{x}) = \widehat{\underline{\nabla}\,\underline{\nabla}}. \tag{5}$$

In der gewöhnlichen Schreibweise, die nur für stetige Funktionen anwendbar ist, wird er ausgedrückt durch

$$\Box = \Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}; \quad \Delta = \operatorname{div}\operatorname{grad}. \tag{6}$$

Das Vektorprodukt der Vierervektoren $\underline{a}$, $\underline{b}$ definiert den Sechservektor c_{jl}

$$c_{jl} = [\underline{a}\,\underline{b}] = \sum_{jl} (a_j b_l - a_l b_j)\, s_{jl}; \quad s_{jl} = [s_j\, s_l]. \tag{7}$$

Die sechs achsialen Tensoren s_{jl} stellen gerichtete Einheitsflächen im MINKOWSKI-Raum dar. Multipliziert man c_{jl} nochmals mit einem Vierervektor $\underline{d}$, so entsteht wieder ein Vierervektor $\underline{f}$:

$$\underline{f} = [\underline{d}\,[\underline{a}\,\underline{b}]] = \sum_{j=0}^{3} d_j \sum_{l=0}^{3} (a_j b_l - a_l b_j). \tag{8}$$

Da im folgenden alle Gleichungen in Form von Weltgleichungen zwischen LORENTZ-invarianten Skalaren, Vierer- und Sechservektoren formuliert werden, ist damit dem Relativitätsprinzip stets automatisch Genüge getan.

III. Das erweiterte NEWTON-MINKOWSKIsche Korpuskelprinzip.

Jedes Teilchen besteht sowohl aus einer skalaren Führungswelle $\varepsilon(\underline{x})$, die gegeben ist durch

$$\varepsilon(\underline{x}) = a(\underline{x}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} W(\underline{x})\right); \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \tag{9}$$

wobei h das PLANCKsche invariante Wirkungsquantum ist und die Amplitude a ebenso wie die Phase W/h identisch in $\underline{x}$ reell sein soll, als auch aus einer Korpuskel, deren Gesamt-Impuls-Energie-Vierer $\underline{p}$ definiert ist durch

$$\underline{p} = \underline{p}_N + \underline{p}_e. \tag{10}$$

Dabei ist der mechanische Impulsvierer $\underline{p}_N$ definiert durch

$$\underline{p}_N = M_0 \underline{v}; \quad M_0 = \mu m_0; \quad M = \mu m_0 k; \quad \mu = \sqrt{1 - \frac{\Box a}{a}\left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2}, \tag{11}$$

m_0 ist die bekannte konstante Ruhmasse der Korpuskel, μ der orts-zeitabhängige LORENTZ-invariante Ruhmassenfaktor, M_0 die orts-zeitabhängige wirkliche Ruhmasse* und M entsprechend die Impulsmasse der Korpuskel. Die invariante Größe μ hat nur im strahlenoptischen Sonderfall, gekennzeichnet durch**

$$\Box a = 0; \quad \mu = 1 \text{ (strahlenoptischer Fall)} \tag{12}$$

* Die Beziehung $M_0 = \mu m_0$ hat DE BROGLIE schon 1927 angegeben (siehe DE BROGLIE 1953).

** Herrn Professor S. N. BOSE-Calcutta verdanken wir den Hinweis, daß $\Box a = 0$ gleichbedeutend ist mit dem Fall der klassischen Mechanik.

den Wert 1. Nur dort entartet $\underline{p}_N$ in den bekannten Impulsvierer der relativistischen Punktmechanik.

Im Fall von elektrodynamischen Kraftfeldern ist $\underline{p}_e$ der elektrodynamische Impuls der Korpuskel und definiert durch

$$\underline{p}_e = e\underline{\Phi}. \tag{13}$$

e ist die konstante invariante COULOMBsche Ladung der Korpuskel und $\underline{\Phi}$ das bekannte Viererpotential am Ort des Schwerpunktes der Korpuskel

$$\underline{\Phi} = \Phi + \frac{i}{c}\Phi_0 s_0, \tag{14}$$

wobei Φ der Dreiervektor des dynamischen Potentials und Φ_0 das skalare elektrostatische Potential ist, die mit den Feldgrößen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$ der MAXWELLschen Theorie in der Beziehung stehen

$$\mathfrak{B} = \operatorname{rot}\Phi; \qquad \mathfrak{E} = -\frac{\partial\Phi}{\partial t} - \operatorname{grad}\Phi_0. \tag{15}$$

Es kennzeichnet die neue Theorie, daß der Massenpunktbegriff so innig mit dem der Führungswelle (9) verquickt ist, daß er außerhalb des strahlenoptischen Sonderfalles (12) nicht ohne Wellenfeldgrößen definierbar ist. Korpuskel und Führungswelle bilden auch physikalisch eine untrennbare Einheit, genannt „das Teilchen" oder „das Quant".

IV. Das erweiterte DE BROGLIEsche Pilotprinzip.

Das Pilotprinzip verbindet die in (9) definierte Phase W der Führungswelle mit dem durch (10) definierten Gesamtimpuls der Korpuskel durch die folgende partielle Differentialgleichung

$$\underline{p} = \widehat{\underline{\nabla} W} \qquad (\text{bzw.} = \underline{\nabla} W). \tag{16}$$

Die links stehende Gleichung ist im Gegensatz zu dem rechts stehenden Ausdruck auch für unstetiges W wohldefiniert*. Für den Spezialfall $\mu = 1$ entspricht (16) dem Pilotprinzip der onde-pilote-Theorie von DE BROGLIE (1927).

Beachtet man, daß nach der in (9) gegebenen Definition a und W reelle Größen sind, so folgt für die zu ε komplex konjugierte Wellenfunktion ε^*

$$\varepsilon^*(\underline{x}) = a(\underline{x}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} W(\underline{x})\right). \tag{17}$$

* Das Faltungsprodukt zweier Ortsfunktionen $g_1(\underline{x})$ und $g_2(\underline{x})$ ist definiert durch $\widehat{g_1 g_2} = \widehat{g_2 g_1} = \int g_1(\underline{y})\, g_2(\underline{x} - \underline{y})\, dv_{\underline{y}}$, wobei $dv_{\underline{y}}$ ein Volumelement des MINKOWSKI-Raumes ist. $\underline{\nabla}$ kann man als Vierergradienten einer stetigen Punktfunktion $P(\underline{x})$ definieren: $\widehat{\underline{\nabla}(\underline{x})} = \underline{\nabla} P(\underline{x})$.

Bildet man von (9) und (17) den Vierergradienten, so erhält man für $\underline{p}$ statt des durch (10) gegebenen Ausdrucks in der „Korpuskelsprache" den folgenden Ausdruck in der „Wellensprache":

$$\underline{p} = \frac{\hbar}{2i}\left[\frac{\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon}}{\varepsilon} - \frac{\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon^*}}{\varepsilon^*}\right]. \tag{18}$$

Denn stets ist

$$\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon} = \left(\widehat{\underline{\nabla}a} + \frac{i}{\hbar}\,\underline{p}\,a\right) e^{\frac{i}{\hbar}W}. \tag{19}$$

Die in Abschnitt VIII behandelten erweiterten DE BROGLIEschen Beziehungen sind unmittelbar aus (18) ableitbar.

V. Das erweiterte HUYGENSsche Prinzip.

Das HUYGENSsche Prinzip der Wellenoptik befaßt sich mit den Eigenschaften gewisser Elementarwellen, die sich stetig in Raum und Zeit ausbreitend gegenseitig überlagern und miteinander interferierend eine Gesamtwelle erzeugen. — Zu einer mathematischen Fixierung eines derartigen mikrophysikalischen Sachverhaltes wird die Wellenfeldimpulsdichte $\varepsilon\varepsilon^*\underline{p}$ definiert, für die man aus (18) den folgenden Ausdruck in der „Wellensprache" erhält:

$$\varepsilon\varepsilon^*\underline{p} = \frac{\hbar}{2i}\left[\varepsilon^*\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon} - \varepsilon\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon^*}\right]. \tag{20}$$

Die neue Theorie erklärt diese Vierer-Wellenfelddichte zu einer mikrophysikalischen Realität und verlangt, daß sie den Energiesatz nicht verletzt. Notwendig und hinreichend ist dazu, daß die folgende Kontinuitätsbedingung identisch in $\underline{x}$ erfüllt ist:

$$\widehat{\underline{\nabla}(\varepsilon\varepsilon^*\underline{p})} = 0. \tag{21}$$

Damit ist zugleich, wie sofort bewiesen werden soll, eine Wellengleichung fixiert, die Ausdruck ist für ein sog. erweitertes HUYGENSsches Prinzip. Setzt man in (21) nämlich (20) ein, so erhält man

$$\varepsilon^*\widehat{\Box\varepsilon} - \varepsilon\widehat{\Box\varepsilon^*} = 0. \tag{22}$$

Einen dazu äquivalenten Ausdruck findet man auch, wenn man von (19) die Viererdivergenz bildet und in diese (21) substituiert

$$\widehat{\Box\varepsilon} + \left[\frac{\underline{p}^2}{\hbar^2} - \frac{\widehat{\Box a}}{a}\right]\varepsilon = 0. \tag{23}$$

Setzt man hier (18) ein, ergibt sich

$$\widehat{\Box\varepsilon} - \left[\frac{1}{4}\left(\frac{\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon}}{\varepsilon} - \frac{\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon^*}}{\varepsilon^*}\right)^2 + \frac{\widehat{\Box a}}{a}\right]\varepsilon = 0. \tag{24}$$

Alle drei Wellengleichungen (22) bis (24) sind einander gleichwertig und erfüllen (21). Sie sind aber noch unterbestimmt. Dieses ändert sich, wenn der ε-Welle entsprechend (10) und (16) weiterhin die Eigenschaft einer Führungswelle (DE BROGLIEs onde pilote) zugesprochen wird. Quadriert man nämlich die Differenz der Feldgrößen $\underline{p}$ und $\underline{p}_e$, so müssen diese entsprechend (3), (10) und (11) der folgenden Nebenbedingung genügen:

$$(\underline{p} - \underline{p}_e)^2 = -(\mu m_0 c)^2. \tag{25}$$

Multipliziert man den linken Klammerausdruck aus und ersetzt $\underline{p}^2$ durch die in (23) gegeben Wellengrößen, so erhält man schließlich die folgende Wellengleichung:

$$\widehat{\boxdot}\varepsilon + \frac{1}{\hbar^2}\left[2(\underline{p}\,\underline{p}_e) - \underline{p}_e^2 - (m_0 c)^2\right]\varepsilon = 0. \tag{26}$$

Sie definiert also eine ε-Welle in der allgemeinsten Form, deren Wellenfeldimpulsdichte (20) stets den Energiesatz erfüllt und zugleich das Pilotprinzip (16) und den Korpuskelbegriff (11) widerspruchslos zu binden versteht. Denn die Wellengleichung (26) steht mit (16) und (11) in keinerlei Widerspruch, ja, wird nach Einbau dieser Prinzipe erst aus den unterbestimmten Formen (22) bis (24) in eine die Wellenfeldausbreitung definierende Differentialgleichung zweiter Ordnung überführt! Da sie zugleich als Entartungsfall auch die Wellengleichungen enthält, die das HUYGENSsche Prinzip der klassischen Physik verkörpern, so wird sie „die allgemeine Wellengleichung" genannt, die ein „erweitertes HUYGENSsches Prinzip" definiert (vgl. hierzu den folgenden Abschnitt VI). Man kann (26) auch unter Substitution von (18) und (22) nach Multiplikation mit ε^* in die folgende hochsymmetrische Form überführen:

$$\varepsilon^* \widehat{\boxdot}\varepsilon + \varepsilon \widehat{\boxdot}\varepsilon^* - \frac{2i}{\hbar}\left(\varepsilon^* \widehat{\underline{\nabla}}\varepsilon - \varepsilon \widehat{\underline{\nabla}}\varepsilon^*, \underline{p}_e\right) - \frac{2}{\hbar^2}\left[(m_0 c)^2 + \underline{p}_e^2\right]\varepsilon\,\varepsilon^* = 0. \tag{26a}$$

Man erkennt aus (26) und (26a), daß diese Wellengleichung im allgemeinen nicht linear ist. Die in ihr vollzogene Verschmelzung des Korpuskel-, Pilot- und HUYGENSschen Prinzipes bringt zum Ausdruck, daß jedes „Teilchen" sowohl aus einer Korpuskel als auch aus einem dieses umflutenden Wellenfeld besteht, wobei zwischen beiden innige Wechselwirkungen bestehen. Da sich im allgemeinen eine Wellengleichung allein für ε nicht aufstellen läßt, sondern immer $\underline{p}$ oder ε^* mit auftritt, so ist das Produkt dieser Größen, gegeben in (20), eine mikrophysikalische Realität des Führungsfeldes, während die skalaren Invarianten ε, ε^* durch den willkürlichen Ansatz (9) festgelegte reine Rechengrößen sind, die sich aber zum ersten Aufbau der neuen Theorie als sehr praktisch erweisen werden. Setzt man in (25) die Grundgleichungen (11) und (16)

ein, so erhält man schließlich die folgende erweiterte Phasengleichung:

$$(\widehat{\underline{\nabla} W} - \underline{p}_e)^2 + (m_0 c)^2 = \hbar^2 \frac{\widehat{\boxdot a}}{a}. \tag{27}$$

Wir kommen auf sie in Abschnitt VII noch näher zu sprechen.

VI. Die wichtigsten Entartungsfälle der allgemeinen Wellengleichung.

Zunächst kann man für überall in den beiden ersten partiellen Ableitungen stetige ε-Wellenfunktionen die Faltungsprodukte $\widehat{\underline{\nabla}\varepsilon}$ und $\widehat{\boxdot\varepsilon}$ entsprechend (4) und (6) ersetzen durch $\underline{\nabla}\varepsilon$ und $\Box\varepsilon$. Man schließt damit aber unter Umständen Wellenfelder aus, die als Teilwellen eines Wellensystems eine hohe physikalische Bedeutung haben*. Einfachheitshalber sollen im folgenden stets die einfachen Symbole $\underline{\nabla}$ und $\Box$ benutzt werden, dabei stillschweigend in der Lösungsmannigfaltigkeit aber auch unstetige ε-Funktionen mit eingeschlossen sein.

Ein weiterer Entartungsfall liegt im kraftfeldfreien Raum ($\underline{p}_e = 0$) vor. Dann folgt aus (26)

$$\Box\varepsilon - \left(\frac{m_0 c}{\hbar}\right)^2 \varepsilon = 0, \quad \text{falls} \quad \underline{p}_e = 0. \tag{28}$$

Dies ist die aus der Mesonentheorie von YUKAWA (1935) beim Fehlen von äußeren Kräften bekannte lineare Differentialgleichung. Speziell für Korpuskeln mit verschwindender Ruhmasse m_0 entartet (28) noch weiter in die sog. Schwingungsgleichung der Wellenoptik, die man auch durch die Nebenbedingungen $m_0 = e = 0$ kennzeichnen könnte. Denn für elektrodynamische Kraftfelder ist nach (13) dann auch $\underline{p}_e = 0$.

$$\Box\varepsilon = 0, \quad \text{falls} \quad e = m_0 = 0. \tag{29}$$

Also beherrscht (29) nach der neuen Theorie die Führungswellen von Photonen.

Ein sehr wichtiger Entartungsfall liegt vor, wenn sich die Amplitude a der ε-Welle identisch in $\underline{x}$ mit der Zeit nicht ändert. Für diesen sog. „stationären" Sonderfall folgt allgemeingültig aus (19)

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = -\left(\frac{H}{\hbar}\right)^2 \varepsilon, \quad \text{falls überall } \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial t} = 0. \tag{30}$$

* Vgl. hierzu die Behandlung des KEPLER-Problems bei HOSEMANN und BAGCHI (1955), wo neben den bereits von SOMMERFELD (1951) für das kontinuierliche Wasserstoffspektrum behandelten Teilwellen mit Singularitäten auch für negative Eigenwerte korrespondenzmäßig die Existenz von unstetigen Teil-Führungswellen bewiesen wird.

Dabei ist als bequeme Schreibweise analog (1), (2), (4), (6) und (14) die folgende Zerlegung für $\underline{p}$ und für $\underline{p}_e$ benutzt:

$$\left.\begin{aligned} \underline{p} &= p + \frac{i}{c} H s_0 \\ \underline{p}_e &= p_e + \frac{i}{c} U s_0 . \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

(26) entartet dann in

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\varepsilon + \frac{1}{\hbar^2}\left[\left(\frac{H-U}{c}\right)^2 - p_e^2 - (m_0 c)^2 + 2(p\,p_e)\right]\varepsilon = 0, \\ &\text{falls} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Für $p_e = 0$ ist dies die von SOMMERFELD (1951) auf S. 215 ff. benutzte relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung, die die Feinstruktur der Wasserstofflinien lediglich in den niedrigen Quantenzahlen nicht ganz richtig wiedergibt, weil der Spin des Elektrons unberücksichtigt blieb. Setzt man in (32) entsprechend (2), (10), (11) und (31)

$$H - U = M c^2,$$

so vereinfacht sich (32) für den Sonderfall, wo M prozentual nur unwesentlich von der Ruhmasse m_0 abweicht, weiter zu

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\varepsilon + \frac{1}{\hbar^2}\left[2m_0(E-U) + 2(p_e\,p) - p_e^2\right]\varepsilon = 0, \quad E = H - m_0 c^2, \\ &\text{falls} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad |(M - m_0)/m_0| \ll 1 . \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Auch diese Gleichung vereinfacht sich noch weiter, wenn man sie auf ganz spezielle Wellenfelder anwendet, die der Nebenbedingung gehorchen

$$\frac{\underline{\nabla}\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{\underline{\nabla}\varepsilon^*}{\varepsilon^*} . \tag{33a}$$

Für derartige Wellenfelder vereinfacht sich (18) zu

$$\varepsilon\underline{p} = \underline{p}\varepsilon = \frac{\hbar}{i}\,\underline{\nabla}\varepsilon . \tag{34}$$

Dann entartet (33) weiter in

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\varepsilon + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)\,\varepsilon - \frac{2i}{\hbar}(p_e \operatorname{grad}\varepsilon) = 0, \quad \text{falls} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \\ &\text{und} \quad \left|\frac{M-m_0}{m_0}\right| \ll 1 \quad \text{und} \quad \varepsilon^*\underline{\nabla}\varepsilon + \varepsilon\underline{\nabla}\varepsilon^* = 0 \quad \text{und} \quad |p_e| \ll |p| . \end{aligned}\right\} \tag{34a}$$

Dies ist die sog. zeitunabhängige Wellengleichung von SCHRÖDINGER (1926), die die Hauptserien des Wasserstoffspektrums auch beim normalen ZEEMAN-Effekt richtig wiedergibt. SCHRÖDINGER ersetzte

allerdings ε durch die ψ-Funktion, der in der heutigen Wellenmechanik die Bedeutung einer „Teilchendichte" unterlegt wird*. Bemerkenswert ist, daß

1. alle zeitabhängigen SCHRÖDINGERschen Eigenfunktionen $\Psi(x, t)$ der Nebenbedingung (33a) gehorchen**,

2. die SCHRÖDINGERschen Ψ der Atomschalenelektronen der zweiten Nebenbedingung in (33) gleichfalls sehr gut genügen** und daß

3. die Nebenbedingung in (32) höchst anschaulich nur zeitlich eingespielte Führungswellen zuläßt, die also physikalisch gesprochen das strahlungslose Kreisen der Elektronen in den „Quantenbahnen" zu erklären vermögen.

Die neue Theorie gibt damit die Erklärung für Brauchbarkeit der SCHRÖDINGER-Gleichungen für gewisse Fragen der Atomschalenphysik, zeigt zugleich aber die Grenzen ihrer Anwendbarkeit auf. Sie stellt die Photonen als Teilchen dar, deren Korpuskeln eine verschwindende Ruhmasse m_0 haben und liefert als Entartungsfall (28) eine Ausgangsgleichung der Mesonentheorie***.

Dies alles ist ein erster Hinweis dafür, daß die oben aufgestellten vier Prinzipe die Physik aller Quanten (soweit sie spinlos sind) beherrschen.

VII. Die wichtigsten Entartungen der allgemeinen Phasengleichung.

Auch die durch (27) definierte allgemeine Phasengleichung der ε-Führungswelle zeigt eine Reihe bemerkenswerter Entartungen, die die Allgemeingültigkeit der neuen Theorie unter Beweis stellen.

Zunächst folgt aus (4) und (31) die folgende Komponentendarstellung des Pilotprinzips (16):

$$\mathfrak{p} = \operatorname{grad} W; \qquad H = -\frac{\partial W}{\partial t}. \tag{35}$$

Für den strahlenoptischen, durch (12) definierten Sonderfall folgt aus (27) die Entartungsgleichung

$$(\operatorname{grad} W - \mathfrak{p}_e)^2 - \left(\frac{H - U}{c}\right)^2 + (m_0 c)^2 = 0, \qquad \text{falls} \qquad \Box a = 0. \tag{36}$$

Dies ist die LORENTZ-invariante Formulierung der HAMILTON-JAKOBIschen partiellen Differentialgleichung für Kraftfelder vom „elektromagnetischen Typ"†.

* Nähere Einzelheiten hierzu werden in einer folgenden Untersuchung diskutiert.

** Dies läßt sich unschwer an den bekannten Eigenfunktionen verifizieren.

*** In einer folgenden Untersuchung wird gezeigt, daß die durch (11) definierte Gesamtruhmasse M_0 der Photonenkorpuskeln nur im FRAUNHOFERschen Beugungsgebiet verschwindet.

† Vgl. hierzu WEIZEL (1949), S. 662. Versehentlich ist dort aber nur der Sonderfall $\partial \mathfrak{p}_e/\partial t = 0$ behandelt.

Ist im Speziellen H ein Systemkonstante, so läßt sich W durch Integration von (35) in die spezielle Form überführen

$$W(x,t) = S(x) - Ht; \qquad H - m_0 c^2 = E = \text{const}. \tag{36a}$$

W ist also die HAMILTONsche Prinzipalfunktion, S die Wirkungsfunktion und H die HAMILTON-Funktion. Für kleine relativistische Korpuskelgeschwindigkeiten entartet (36) noch weiter in die bekannte Form

$$\frac{(\text{grad}\, S - p_e)^2}{2m_0} + U = E, \text{ falls } \widehat{\boxdot} a = 0 \text{ und } E = \text{const und } \left|\frac{m - m_0}{m_0}\right| \ll 1. \tag{37}$$

Nur im strahlenoptischen Sonderfall (12) gilt also (36) und (37). Nur dort ist nach der JAKOBIschen Theorie ein Bewegungsablauf durch $\underline{p}_e$ und die Anfangswerte der Korpuskel (Ort, Impuls und Energie zur Zeit $t = t_0$) determiniert. Im Beugungsfall aber, wo (36) und (37) durch (27) zu ersetzen sind, ist, wie sich später zeigen wird, der Bewegungsablauf erst dann determiniert, wenn man auch gewisse Größen des ε-Wellenfeldes längs einer Randfläche in Rechnung stellt. Das Anfangswertproblem der klassischen Mechanik ist also ein durch (12) notwendig und hinreichend gekennzeichneter Spezialfall eines allgemeingültigen Randwertproblems der Quantenmechanik.

Wenngleich die allgemeine Phasengleichung (27) als quadratische partielle Differentialgleichung erster Ordnung von W zweifellos alles andere ist als eine Wellengleichung, hat die Wellenmechanik einen Formalismus entwickelt, aus (27) dennoch eine Wellengleichung zu machen. Wir wollen zeigen, daß dieser Formalismus im Lichte der neuen Theorie zwei Fehler macht, die sich so glücklich kompensieren, daß schließlich ein Entartungsfall der allgemeinen Wellengleichung (26) herauskommt:

Die Wellenmechanik bezeichnet die in (34) auftretende Vierervektorgröße $\frac{\hbar}{i}\underline{\nabla}$ als „Operator" $\underline{p}_{\text{op}}$.

$$\frac{\hbar}{i}\underline{\nabla} = \underline{p}_{\text{op}}; \qquad \frac{\hbar}{i}\,\text{grad} = p_{\text{op}}; \qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} = -H_{\text{op}} \tag{38}$$

und behauptet, daß

$$\underline{p}_{\text{op}}^2 \overset{?}{=} -\hbar^2 \Box \tag{38a}$$

sei. Nach HOSEMANN-BAGCHI (1954) ist entsprechend (4) der durch (38) definierte Operator nichts weiter als die mit $\hbar/i$ multiplizierte Vierfach-Dipolfunktion $\underline{\nabla}(\underline{x})$. Faltet man diesen Operator also mit sich selbst, so entsteht entsprechend (5) der D'ALEMBERT-Operator

$$\widehat{\underline{p}_{\text{op}}\,\underline{p}_{\text{op}}} = -\hbar^2 \boxdot. \tag{39}$$

Diese Relation ist für Funktionenkomplexe allgemeingültig. Der wellenmechanische Formalismus verwechselt ähnlich wie der HEAVISIDE-

Kalkül also das Faltungsprodukt von $\underline{\nabla}$ mit dem (nur im FOURIER-Raum gültigen) Produkt der FOURIER-Transformierten von $\underline{\nabla}(\underline{x})$. Setzt man unkorrekterweise (38a) ein in (27), indem man dort die mechanische Größe $\underline{p}$ durch ihren Wellenoperator $\underline{p}_{\mathrm{op}}$ ersetzt, und setzt man außerdem, einen zweiten Fehler machend, die rechte Seite von (27) gleich Null, so erhält man

$$\{-\hbar^2 \Box - 2(\underline{p}_e \underline{p}_{\mathrm{op}}) + \underline{p}_e^2 + (m_0 c)^2\} \varepsilon = 0. \tag{39a}$$

Dabei hat man außerdem willkürlich nicht $(\underline{p}_{\mathrm{op}} \underline{p}_e)$ benutzt. Denn andernfalls müßte man nach (38) auch $\underline{p}_e$ differenzieren. „Anwendung" des Operatorausdruckes in der geschweiften Klammer auf die Wellenfunktion ε liefert dann

$$\Box \varepsilon + \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{2\hbar}{i}(\underline{p}_e \underline{\nabla} \varepsilon) - \underline{p}_e^2 \varepsilon - (m_0 c)^2 \varepsilon\right] = 0. \tag{40}$$

Und dieses ist eine Entartung der allgemeinen Wellengleichung (26) für spezielle Wellenfelder (33a), wie man sich leicht überzeugt, wenn man (18) und (33a) einsetzt in (26). Da die in der Wellenmechanik diskutierten Eigenfunktionen stets der Nebenbedingung (33a) genügen, so ist die beschränkte Gültigkeit von (40) durch den geschilderten Formalismus bisher verschleiert worden. (39a) und (40), meist in der Operatorform

$$\{(\underline{p}_{\mathrm{op}} - \underline{p}_e)^2 + (m_0 c)^2\} \Psi = 0 \tag{40a}$$

angeschrieben, wurde fast gleichzeitig von SCHRÖDINGER (1926), KLEIN (1926), FOCK (1926), KUDAR (1926) und GORDON (1926) gefunden und ist bekannt als SCHRÖDINGER-GORDONsche Wellengleichung. Auch sie gilt nur für spinfreie Teilchen.

Die aus den eingangs aufgestellten Prinzipien abgeleitete allgemeine Wellengleichung (26) bedarf zu ihrer Aufstellung keiner undurchsichtigen Formalismen und läßt darum den physikalischen Gehalt der aus ihr zu errechnenden Resultate leicht erkennen.

VIII. Die erweiterten DE BROGLIEschen Beziehungen.

Die (nie zeitartige) Vierergeschwindigkeit u, mit der sich die Flächen gleicher Phase W fortpflanzen, erhält man, indem man W nach der Eigenzeit differenziert. Dann folgt allgemeingültig

$$\frac{dW}{d\tau} = (\underline{u}\underline{\nabla}) W; \quad \underline{u} = \frac{1}{\sqrt{1-(u/c)^2}}(u + i c s_0). \tag{41}$$

Setzt man hier (31) und (35) ein, erhält man

$$(u p) - H = 0. \tag{42}$$

Da der Dreiervektor p nach (35) identisch in x und t orthogonal steht zur momentanen Phasenfläche $W(x, t = \mathrm{const}) = \mathrm{Konst}$, so ist somit die

Komponente des Dreiervektors u in Richtung der Phasenflächennormalen vom Betrag u_P wie folgt gegeben:

$$|(u\,p)| = u_p\,|p| \quad \text{mit} \quad u_P = \frac{H}{|p|} = \frac{\mu\, m_0\, k\, c^2 + U}{|\mu\, m_0\, k\, v + p_e|}. \tag{43}$$

Für $\mu = 1$, nach (12) also im strahlenoptischen Sonderfall ist dies nichts anderes als die Reziprozitätsbeziehung von DE BROGLIE (1924). Entwickelt man die Phase W in irgendeinem Weltpunkt $\underline{x}_a$ in eine Potenzreihe, so sind bekanntlich im strahlenoptischen Sonderfall schon die quadratischen Summenden vernachlässigbar. Es gilt dann in der Umgebung von $\underline{x}_a$

$$\varepsilon(\underline{x}_a + d\,x) \sim a(\underline{x}_a) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(W(\underline{x}_a) + (d\,\underline{x}, \underline{p}(\underline{x}_a))\right)\right]. \tag{44}$$

Wellenlänge λ_a und Frequenz ν_a der ε-Welle sind dann um $\underline{x}_a$ genähert gegeben durch

$$\lambda_a \sim \frac{h}{|p(x_a)|}; \qquad \nu_a \sim \frac{H(\underline{x}_a)}{h}. \tag{45}$$

Dies sind die bekannten Beziehungen von DE BROGLIE (1924). Sie gelten streng nur für Planwellen. Denn in allen anderen Fällen hat es keinen strengen Sinn, von *der* Wellenlänge und *der* Frequenz einer ε-Welle zu sprechen. Die Beziehungen (45) verknüpfen Welleneigenschaften λ, ν mit Korpuskeleigenschaften p, H in der Nachbarschaft des Schwerpunktes der Korpuskel. Die streng auch für den Beugungsfall bei beliebig polychromatischen ε-Wellen gültige Beziehung wurde schon in (16) und (18) gegeben.

Fast in allen derartigen Verknüpfungsrelationen zwischen Korpuskeln und der sie umgebenden Führungswelle tritt das PLANCKsche Wirkungsquantum h als konstanter invarianter Proportionalitätsfaktor auf. Dies ist im Licht der neuen Theorie die eigentliche mikrophysikalische Bedeutung der PLANCKschen Konstanten.

Es gibt noch einige interessante Verknüpfungsrelationen zwischen Wellenfeld- und Korpuskeleigenschaften. Schreibt man analog (11) und (31) z. B.

$$\underline{p}_N = p_N + \frac{i}{c} E_N s_0; \qquad p_N = M v; \qquad E_N = M c^2, \tag{46}$$

so folgt aus (10), (16) und (35) allgemeingültig

$$v = \frac{c^2 p_N}{E_N} = -c^2 \frac{\operatorname{grad} W - e\Phi}{\dfrac{\partial W}{\partial t} + e\Phi_0}. \tag{47}$$

Dies ist die „formule du guidage" von DE BROGLIE (1927). Für die konstante Ruhmasse m_0 und die inkonstante Ruhmasse M_0 [vgl. (11)]

findet man in gleicher Weise aus (27) die folgenden Wellenausdrücke:

$$m_0 = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial W}{\partial t} + U\right)^2 - (\operatorname{grad} W - \underline{p}_e)^2 + \frac{\Box a}{a}\hbar^2}, \tag{48}$$

$$M_0 = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial W}{\partial t} + U\right)^2 - (\operatorname{grad} W - \underline{p}_e)^2}. \tag{49}$$

Erstere Invariante ist identisch in x und t konstant. Die Ruhmasse m_0 ist also aus Randwerten des ε- und $\underline{p}_e$-Feldes bis in alle Zukunft fixiert, wobei diese Randwerte allerdings der Gl. (48) als Nebenbedingung zu gehorchen haben.

Alle aus dem Pilotprinzip ableitbaren Verknüpfungsgleichungen zwischen Korpuskel- und Welleneigenschaften eines Teilchens stellen mikrophysikalische Nahwirkungsgesetze zwischen Führungswelle und Schwerpunkt der Korpuskel dar. Das Planck'sche Wirkungsquantum tritt in ihnen als Umrechnungsfaktor auf.

Literatur.

Born, M.: Z. Physik **37**, 863; **38**, 803 (1926). — Broglie, L. de: Recherches sur la théorie des Quants. Thèses de Doktorat Paris 1924. — J. de Phys. **8**, 225 (1927). — La Physique Quantique restera-t-elle indéterministe? S. 45. Paris: Gauthier-Villars 1953. — Einstein, A.: Ann. Phys. **17**, 891; **18**, 639 (1905). — Fock, V.: Z. Physik **38**, 242; **39**, 226 (1926). — Gordon, W.: Z. Physik **40**, 117 (1926). — Hamilton, W. R.: Trans. Irish Acad. **1827**. — Hosemann, R., u. S. N. Bagchi: Z. Physik **137**, 1; **139**, 1 (1954); **142**, 347, 364 (1955). — Joos, G.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1932. — Klein, O. Z. Physik **37**, 895 (1926). — Minkowski, H.: Math. Ann. **68**, 472 (1910). — Schrödinger, E.: Ann. Phys. **79**, 361 (1926); **81**, 109 (1927). — Weizel, W.: Lehrbuch der Theoretischen Physik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — Yukawa, O.: Proc. Phys.-Math. Soc. Jap. **17**, 48 (1935).

Professor Dr. R. Hosemann,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 347—362 (1955).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. II.

Die Prinzipien der klassischen Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle.

Von

R. Hosemann und S. N. Bagchi.

(Eingegangen am 14. Juli 1955.)

I. Einleitung. II. Die erweiterte Minkowskische Punktmechanik und die Beugungskraft. III. Die erweiterte Lagrangesche Mechanik und der Hertzsche Kraftbegriff. IV. Die erweiterte Hamiltonsche Mechanik und der kanonische Formalismus. V. Randwertproblem, Individual- und Ensemble-Normierung. VI. Die erweiterte Heisenbergsche Unschärferelation.

I. Einleitung.

In einer vorangegangenen Untersuchung* wurden drei durch Weltgleichungen formulierte Prinzipe zu einer die Quantenphysik spinfreier Teilchen fundierenden Theorie zusammengestellt, die außerdem das Einsteinsche Relativitätsprinzip in Raum und Zeit erfüllt. Das eine war das auf Hamilton und de Broglie zurückgehende Pilotprinzip, das andere ein sog. erweitertes Huygenssches Prinzip und das dritte stellte eine Definition des Massenpunktes auch im Beugungsfall dar. Es wurde gezeigt, daß die bekannten Wellengleichungen der Wellenoptik, Mesonentheorie und Wellenmechanik, die de Broglieschen Beziehungen und die Hamilton-Jakobische Differentialgleichung in gewissen Entartungsfällen aus den genannten vier Prinzipien deduzierbar sind, eine Allgemeingültigkeit aber nicht beanspruchen können.

In gleicher Weise werden im folgenden Grundgleichungen und Prinzipien der Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle der oben genannten allgemeinen Prinzipien abgeleitet. Wieder ist die Untersuchung auf spinfreie Teilchen ohne Rückwirkung auf die Umgebung beschränkt.

* R. Hosemann und S. N. Bagchi: „Die Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I. Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipe." Z. Physik **142**, 334 (1955).

II. Die erweiterte MINKOWSKIsche Punktmechanik und die Beugungskraft.

Die NEWTONsche Lex secunda lautet bekanntlich* „Die Änderung der Bewegung ist der Einwirkung der bewegenden Kraft proportional und geschieht nach der Richtung derjenigen geraden Linie, nach welcher jene Kraft wirkt."

Ist der Dreiervektor der Bewegungsgröße (Impuls) definiert durch Mv, so ergibt sich der Dreiervektor der Kraft K also zu

$$K = \frac{d}{dt}(Mv). \tag{50}$$

Ganz entsprechend ist die MINKOWSKIsche Viererkraft $\underline{K}$ definiert durch

$$\underline{K} = \frac{d}{d\tau} M_0 \underline{v} \quad \text{mit} \quad \underline{K} = k\left(K + \frac{i}{c} L_0 s_0\right); \qquad k = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}}. \tag{51}$$

Dabei ist $d\tau = dt/k$ ein Element der Eigenzeit, $\underline{v}$ die durch (2) definierte Vierergeschwindigkeit, M_0 die invariante konstante Ruhmasse der Partikel und L_0 die von der äußeren Kraft pro Zeiteinheit in die Korpuskel hineingesteckte Energie. Diese Definitionen von NEWTON und MINKOWSKI erweitern wir derart, daß nun M_0 definiert ist durch (11)

$$M_0 = \mu m_0; \quad \mu = \sqrt{1 - \frac{\Box a}{a}\left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2}, \tag{11}$$

wobei erst m_0 die konstante invariante Ruhmasse und a die Amplitude der Führungswelle ist**. Allgemeingültig folgt aus (2), (3) und (51)

$$(\underline{v}\,\underline{K}) = k^2\,[(vK) - L_0] = -m_0 c^2 \frac{d\mu}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau}(M_0 c^2). \tag{52}$$

Die MINKOWSKIsche Punktmechanik ist also gekennzeichnet durch den durch (12) definierten strahlenoptischen Fall $\Box a = 0$, in dem der Massenfaktor μ identisch in x und t den Wert 1 hat. Nur dort steht der Viervektor $\underline{v}$ im MINKOWSKI-Raum pseudoorthogonal zur Viererkraft $\underline{K}$. Nur dort also ist L_0 gegeben durch

$$L_0 = (vK), \qquad \text{falls } \Box a = 0. \tag{52a}$$

Untersuchen wir nun die Verhältnisse ganz allgemein auch für den Beugungsfall, der gekennzeichnet ist durch

$$\Box a \neq 0; \quad \mu \neq 1 \qquad \text{(Beugungsfall)}. \tag{53}$$

Beachtet man, daß zufolge der Grundgleichung (10) der neuen Theorie $\underline{p}_N = M_0 \underline{v}$ als Differenz der Feldgrößen $\underline{p}$ und $\underline{p}_e$ selbst als Feldgröße

* Diese Formulierung stammt von E. MACH (1921).

** Gl. (11) findet man bei DE BROGLIE (1927).

aufgefaßt werden kann, so folgt aus (51)

$$\underline{K} = (\underline{v}\,\underline{\nabla})\,\underline{p}_N. \tag{54}$$

Benutzt man die in (7) und (8) eingeführten Schreibweisen der vierdimensionalen Vektorrechnung, so ergibt sich aus (54) allgemeingültig

$$\underline{K} = \underline{\nabla}\,(\underline{v}_c\,\underline{p}_N) - [\underline{v}\,[\underline{\nabla}\,\underline{p}_N]]. \tag{55}$$

Dabei bedeutet der Index c wie üblich, daß die zugehörige Größe (in diesem Fall $\underline{v}$) bei der Differentiation konstant zu halten ist. Weiterhin folgt aus dem Pilotprinzip (16) notwendig, daß die Viererrotation des Gesamtimpulsvierers $\underline{p}$ verschwindet. Also folgt aus (10) und (16) allgemeingültig

$$[\underline{\nabla}\,\underline{p}] = 0, \quad \text{d.h.:} \quad [\underline{\nabla}\,\underline{p}_N] = -[\underline{\nabla}\,\underline{p}_e]. \tag{56}$$

Setzt man dies in (55) ein und beachtet (52), so erhält man wieder allgemeingültig

$$\underline{K} = \underline{K}_B + \underline{K}_e; \quad \underline{K}_B = -m_0 c^2\,\underline{\nabla}\,\mu; \quad \underline{K}_e = [\underline{v}\,[\underline{\nabla}\,\underline{p}_e]]. \tag{57}$$

$\underline{K}_e$ ist im Fall von elektrodynamischen Kraftfeldern, die also einen durch (13) definierten elektrodynamischen Impulsvierer $\underline{p}_e$ haben, nichts anderes als die bekannte LORENTZ-Kraft, deren raumartige Komponente nach Substitution von (13), (14), (15) unter Beachtung von (51), d.h. nach Division durch k den bekannten Dreierkraftvektor der MAXWELLschen Theorie liefert:

$$K_e = e\,(\mathfrak{E} + [v\,\mathfrak{B}]). \tag{58}$$

Die raumartige Komponente von $\underline{K}_B$ liefert gleichfalls nach Division durch k die folgende Dreierkraft

$$K_B = -\frac{m_0 c^2}{k}\,\mathrm{grad}\,\mu. \tag{59}$$

Wir nennen sie „Beugungskraft". Denn sie verschwindet nur, dann aber auch immer außerhalb des durch (53) gekennzeichneten Beugungsfalles. Die zeitartige Komponente L_{0B} der Viererkraft $\underline{K}_B$ aber lautet entsprechend (51) und (57)

$$L_{0B} = \frac{c^2}{k}\,\frac{\partial M_0}{\partial t}, \tag{60}$$

wie man sofort aus (51) und (52) verifiziert. Ausrechnung von (52) führt auf die Gleichung

$$L_{0B} = (v\,K_B) + \frac{m_0 c^2}{k}\,\frac{d\mu}{dt}. \tag{61}$$

Die von der Beugungskraft K_B in die Korpuskel sekündlich hineingesteckte Energie setzt sich aus der Summe einer äußeren, schon aus

(52a) bekannten Leistung und einer die Gesamtruhmassenenergie $M_0 c^2$ vergrößernden inneren Leistung zusammen [denn nach (11) ist $M_0 = \mu m_0$].

Während die nichtrelativistische Mechanik dadurch zu kennzeichnen ist, daß $M = \mu m_0 k$ konstant gesetzt wird, aus der NEWTONschen Lex secunda also das engere „Beschleunigungsgesetz" wird, ist die heutige relativistische Mechanik dadurch zu kennzeichnen, daß nur noch μm_0 konstant gesetzt wird. Die oben zitierte MACHsche Fassung ist aber noch erweiterungsfähig und läßt Raum dafür, in der „Bewegungsgröße" $M v$ den Massenfaktor μ zu variieren. Die vorliegende Theorie stellt damit die logische Verallgemeinerung der Punktmechanik auch für den Beugungsfall dar. Die Auswirkung dieser Verallgemeinerung auf die LAGRANGEsche und kanonische Mechanik werden wir sogleich kennenlernen.

III. Die erweiterte LAGRANGEsche Mechanik und der HERTZsche Kraftbegriff.

Der LAGRANGEschen Mechanik ist bekanntlich der Feldbegriff fremd. Statt dessen überführt sie das Bewegungsproblem mittels des Prinzips der virtuellen Verrückungen in ein Problem der Variationsrechnung und gelangt so zu einer EULER-LAGRANGEschen Differentialgleichung, bekannt als LAGRANGEsche Gleichungen zweiter Art.

Aus den Prinzipien der neuen Theorie deduziert man diese Gleichungen ohne Zuhilfenahme eines Hilfsprinzips und in einfacher Vorwärtsrechnung, wobei man nicht nur die anschauliche Bedeutung dieser Gleichungen erfaßt, sondern zugleich erkennt, daß das aus ihnen abgeleitete HAMILTONsche Prinzip der kleinsten Aktion auch für den Beugungsfall Gültigkeit hat.

Bildet man zunächst analog (51) und (54) die Ableitung der durch (10) und (16) definierten Feldgröße $\underline{p}$ nach der Eigenzeit, die wir den Gesamtimpulsvierer nannten, so folgt analog (54) und (55) unter Beachtung von (56) allgemeingültig

$$\frac{d\underline{p}}{d\tau} = \underline{\nabla}(\underline{v}_c \underline{p}), \tag{62}$$

wobei der Index c an einer Größe wieder wie üblich anzeigt, daß diese bei der Differentation konstant zu halten ist. In Komponenten lautet (62) [vgl. hierzu (2) und (3)]:

$$\frac{dp}{dt} = \operatorname{grad}\left(\frac{\underline{v}_c \underline{p}}{k_c}\right); \qquad \frac{dH}{dt} = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\underline{v}_c \underline{p}}{k_c}\right). \tag{63}$$

Die eingeklammerte Größe nennen wir kurz L. Für sie folgt aus (2), (3), (10), (11) und (31) allgemeingültig

$$L = \frac{(\underline{v}\,\underline{p})}{k} = -\frac{\mu m_0 c^2}{k} + (v p_e) - U. \tag{64}$$

Im strahlenoptischen Sonderfall (12), der ja gekennzeichnet war durch $\mu = 1$ [vgl. hierzu (53)] ist dies nichts anderes als die von SCHWARZSCHILD (1903) gefundene LAGRANGE-Funktion, die bekanntlich dem Relativitätsprinzip voll genügt. Die Indizes c in (63) kann man entfernen, wenn man L als eine Funktion der unabhängigen Variablen x_j, v_j, t auffaßt. Beachtet man noch, daß stets gilt

$$\frac{\partial}{\partial v_j}\left(\frac{1}{k}\right) = -\frac{k v_j}{c^2}, \tag{64a}$$

daß ferner p_e und U eindeutige Funktionen von x und t sind und daß dasselbe vermöge (11) für μ gilt, so folgt aus (64)

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j} = \mu m_0 k v_j + p_{ej} = p_j; \quad \dot{x}_j = v_j \quad \text{für} \quad j = 1, 2, 3, \tag{65}$$

während sich (63) umschreiben läßt zu

$$\frac{dp_j}{dt} = \frac{\partial L}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\underline{v}_c \underline{p}_e}{k_c}\right) - \frac{m_0 c^2}{k}\frac{\partial \mu}{\partial x_j}, \qquad j = 1, 2, 3, \tag{66}$$

wobei wir rechts (10) eingesetzt haben. Differenziert man (65) längs der Weltlinie des Schwerpunktes der Korpuskel nach der Zeit, so erhält man die LAGRANGEschen Gleichungen zweiter Art:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j} - \frac{\partial L}{\partial x_j} = 0; \qquad j = 1, 2, 3. \tag{67}$$

Die EULERsche Variationsrechnung lehrt, daß das Integral

$$\int L\, dt = \text{Extr.} \tag{68}$$

längs der Weltlinie des Schwerpunktes einer Korpuskel bei räumlich festgehaltenen Endpunkten stets ein Extremum ist*.

Das HAMILTONsche Prinzip der kleinsten Wirkung gilt bemerkenswerter Weise also als Folge der vier die vorliegende Theorie begründenden Prinzipe auch im Beugungsfall. Dieses ist allein der verallgemeinerten, gleichfalls aus diesen Prinzipen ableitbaren Form (64) der LAGRANGE-Funktion zu verdanken, die von DE BROGLIE schon (1927) angegeben wurde. Der in ihr auftretende erste Summand

$$P = \frac{\mu m_0 c^2}{k} \tag{69}$$

hat rein äußerlich die Gestalt eines klassischen skalaren Potentials und läßt sich nach (47) bis (49) als Funktion der Eigenschaften der ε-Welle

* Alle Gln. (64) bis (68) findet man für den Spezialfall $p_e = 0$ bei DE BROGLIE (1927). Das Wirkungsintegral (68) kann man auch wie folgt als Weltgleichung anschreiben: $\int \underline{p}\, d\underline{x}$. Denn es ist

$$\underline{p}\, d\underline{x} = (\underline{p}\, \underline{v})\, d\tau = L\, dt.$$

ausdrücken, gilt also überall in Raum und Zeit und beliebig weit außerhalb der Weltlinie der Korpuskel. Und obwohl mittels (59) aus ihm durch Gradientenbildung die Beugungskraft abgeleitet werden kann, ist die klassische Mechanik nicht befähigt, dieses Potential zu berechnen, da es unter anderem gemäß (11) von der Amplitude a einer Welle abhängt, deren Existenz die klassische Mechanik nicht kennt*.

P und K_B sind darum nur aus Parametern einer Welle zu berechnen, die der klassischen Mechanik verborgen sind**. Die neue Theorie erklärt die verborgenen Parameter durch Wellenfeldgrößen, die nur bei Kenntnis einer Wellengleichung berechenbar sind. Aus der Mechanik ist also eine „Wellenmechanik" geworden, dies letztere Wort allerdings etwas anders verstanden als in der heutigen Wellenmechanik, die zwar das Arbeiten mit verborgenen Parametern aus heuristischen Gründen ablehnt, dafür aber mit Formalismen ohne physikalischen Inhalt zu operieren gezwungen ist.

Zum Schluß dieses Abschnittes noch die Bemerkung, daß sich auch die LAGRANGE-Funktion L in der neuen Theorie wenn man will, mittels (47) bis (49) durch Wellenfeldgrößen ausdrücken läßt, längs jeder möglichen Weltlinie der Korpuskel zugleich aber Korpuskeleigenschaften M, v, p_e, U offenbart. Die durch das Pilotprinzip (16) von der ε-Welle durch Raum und Zeit nahewirkend geführte Korpuskel hat dabei auch im Beugungsfall ein extremes Wirkungsintegral (68). HAMILTONs Wirkungsprinzip ist aus den Prinzipien der neuen Theorie deduzierbar und unbeschränkt gültig, die Phasenflächen $W = \text{const}$ sind stets Eikonalflächen für die Mannigfaltigkeit von individuellen Korpuskelbahnen, die nach dem Pilotprinzip der gleichen Führungswelle zugeordnet sein könnten. Während das Prinzip der virtuellen Verrückung nur etwas variierte Nachbarteilchenbahnen diskutiert, hat nach der neuen Theorie das Wirkungsintegral (68) als Wellenfeldausdruck auch einen Sinn längs beliebiger, quer zu den eigentlichen Korpuskelbahnen laufender Raumkurven.

IV. Die erweiterte HAMLITONsche Mechanik und der kanonische Formalismus.

Die heutige Quantenmechanik versucht dadurch zu neuen quantenphysikalischen Zusammenhängen zu kommen, daß sie die Formalismen

* Ähnliche Größen erwähnen DE BROGLIE (1953) auf S. 66 und BOHM (1952) auf S. 170 und nennen sie „Quantenpotential".

** H. HERTZ (1904) versuchte bekanntlich auch den Kraftbegriff aus der Mechanik zu eliminieren und durch Koppelung zwischen dem betrachteten System und anderen mit ihm in Wechselwirkung stehenden, im allgemeinen verborgenen Systemen zu ersetzen. Aber zu fruchtbaren Folgerungen ist seine Methode kaum gelangt. Beide Sätze wörtlich zitiert aus SOMMERFELD (1943), S. 5.

der kanonischen Mechanik mittels geeigneter Operatoren umzudeuten versucht. Es ist deshalb von Interesse, zu erfahren, daß auch die heutige HAMILTONsche Mechanik im Lichte der neuen Theorie dem Beugungsphänomen nicht Rechnung zu tragen vermag. Sie läßt sich aber entsprechend erweitern, wenn man sie aus den Prinzipien der neuen Theorie deduziert. Das soll in diesem Abschnitt geschehen.

Zunächst enthält die allgemeine Phasengleichung (27), welche lautete *

$$(\underline{\nabla} W - \underline{p}_e)^2 + (m_0 c)^2 = \frac{\Box a}{a} \hbar^2 \tag{27}$$

im strahlenoptischen Sonderfall $\Box a = 0$ als Entartungsfall auch die klassische HAMILTON-JAKOBIsche Differentialgleichung (36) bzw. (37), die sich mittels (35) in der bekannten Form anschreiben läßt

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H\left(x_j, \frac{\partial W}{\partial x_j}, t\right) = 0, \qquad \text{falls} \quad \Box a = 0. \tag{70}$$

Im Beugungsfall $\Box a \neq 0$ ist zwar (70) nach wie vor richtig, doch läßt sich H ohne Zuhilfenahme der allgemeinen Wellengleichung (26), die die Amplitude $a(x, t)$ zu berechnen gestattet, nicht mehr als Funktion der x_j, $\frac{\partial W}{\partial x_j}$ explizite angeben. Denn es folgt allgemeingültig aus (10), (11) und (31)

$$H = U + c\sqrt{(\mu m_0 c)^2 + (\operatorname{grad} W - p_e)^2} \tag{71}$$

und μ ist außerhalb des strahlenoptischen Falles gemäß (11) von der Amplitude a der Führungswelle abhängig. Dennoch zeigt H auch für den Beugungsfall alle wesentlichen Eigenschaften einer HAMILTON-Funktion. Zunächst folgt aus (31) und (64) allgemeingültig

$$H = (pv) - L. \tag{72}$$

Setzt man hier (65) ein, so erhält man den sog. Erhaltungssatz der Energie

$$H = \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j} \dot{x}_j - L = \text{const}, \qquad \text{falls} \quad \Box a = 0. \tag{73}$$

Wir mußten aber sofort die Nebenbedingung (12) des strahlenoptischen Sonderfalles hinzusetzen. Denn im Beugungsfall braucht H keinesfalls konstant zu sein. Und dennoch geht insgesamt im Wellenfeld entsprechend der Kontinuitätsbedingung (21) keine Energie verloren. In einer folgenden Untersuchung wird bewiesen, daß dann die Korpuskel in energetische Wechselwirkung mit ihrer Führungswelle tritt. Schon (73) zeichnete H als HAMILTON-Funktion aus. Fassen wir nun H versuchsweise als Funktion der freien Variabeln p_j, x_j, v_j, t auf, so folgt allgemeingültig aus (65) und (72):

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{x}_j} = 0 \qquad \text{für} \quad j = 1, 2, 3.$$

* Die Gl. (27) ist für den Spezialfall $p_e = 0$ schon bei DE BROGLIE (1927) zu finden.

Man kann H also eindeutig als Funktion der unabhängigen Variablen x_j, p_j, t darstellen, die ja den Phasenraum aufspannen. Aus (65), (66) und (72) folgt weiterhin allgemein

$$-\frac{\partial L}{\partial x_j} = \frac{\partial H}{\partial x_j} = -\frac{dp_j}{dt}, \tag{74}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_j} = \frac{dx_j}{dt}; \qquad j = 1, 2, 3. \tag{75}$$

Dies sind die symmetrischen HAMILTONschen Bewegungsgleichungen, vollgültig auch im Beugungsfall, falls man H durch (71) definiert.

Offensichtlich bewährt es sich, den Ausbau der HAMILTONschen Mechanik zu einer Wellenmechanik in dem Sinn durchzuführen, daß man als neues Element in die Mechanik das Beugungsphänomen von Führungswellen einbezieht, zumal HAMILTON (1827) seine Mechanik inspiriert von den wellenoptischen Arbeiten von FRESNEL und FRAUNHOFER als strahlenoptisches Analogon entwickelt hat.

In der Darstellung von JAKOBI ging dieser Zusammenhang verloren*. Die Phasengrößen W, S, H bestehen nur noch als reine Rechengrößen, durch Integration von (70) bestimmbar**. Der JAKOBIsche Satz, welcher besagt, daß der Bewegungsablauf einer Korpuskel bei gegebenem äußerem Kraftfeld eindeutig durch Anfangsort und Anfangsimpuls der Korpuskel definiert ist, baut sich auf der Gültigkeit von (70) auf und schließt damit jedes Beugungsphänomen von vornherein aus.

Die heutige Quantenmechanik zieht daraus den Schluß, daß es beim Vorliegen von Beugungsphänomenen wohldefinierte Korpuskelbahnen nicht mehr gibt. Sowie man aber von den allgemeingültigen Bewegungsgleichungen (74) und (75) ausgeht, sehen die Dinge ganz anders aus. Auch für den Beugungsfall gibt es also eine HAMILTON-Funktion H, eine HAMILTONsche Prinzipalfunktion W, zu x_j kanonisch zugehörige Impulskoordinaten p_j und eine LAGRANGE-Funktion L, die nicht nur etwas abstrakt Mathematisches beinhalten, sondern nach den vorangegangenen Ausführungen als gewisse wohldefinierte Eigenschaften der Führungswelle, der Korpuskel und des äußeren Kraftfeldes physikalischen Inhalt haben.

V. Randwertprobleme. Individual- und Ensemble-Normierung.

Die klassische Mechanik lehrt, daß zu jeder durch einen Integrationsprozeß gewonnenen W-Funktion eine unendliche Mannigfaltigkeit von Korpuskelbahnen gehört. Nach Festlegung eines Weltpunktes dieser Bahn aber ist dann die ganze Bahn definiert. Für den Beugungsfall gibt die Mechanik keine Auskunft, weil sie nur die Phase W, nicht aber auch die Amplitude a der Führungswelle berücksichtigt. Die neue

* Wörtlich zitiert von SOMMERFELD (1943), S. 220.

** THIRRING (1929) spricht darum von den „verdorrten Ansätzen der Mechanik".

Theorie vermag die Erweiterung auf den Beugungsfall leichthin zu geben und findet die folgende mikrophysikalische Interpretation:

Ein Ensemble von Teilchen ist dadurch definiert, daß die Führungswellen ε_k bis auf eine statistisch unabhängige Phasenverschiebung δ_k für alle Teilchen k dieselben sind

$$\varepsilon_k \exp(i\delta_k) = a_k \exp i(W_k/\hbar + \delta_k) = a \exp(iW/\hbar) \quad \text{für alle } k. \tag{76}$$

Durch die Pilotgleichung (16) ist eine unendliche Mannigfaltigkeit zu (76) gehöriger individueller Korpuskelbahnen definiert. Führt man in irgendeinem zeitartigen Weltschnitt eine Anfangsbelegungsdichte mit Korpuskelbahnen ein, die proportional ist zum Amplitudenquadrat $\varepsilon\varepsilon^*$, wobei der Proportionalitätsfaktor γ^2 eine Konstante ist, so hat man ein Ensemble mit *k*onstantem *A*nfangs*b*elegungsfaktor γ^2 (abgekürzt KAB-Ensemble) vor sich. Wählt man den Faktor so, daß er nur in einem Punkt auf der Anfangsfläche nicht verschwindet, so hat man eine Individualnormierung vorgenommen und folglich eine und nur eine Korpuskelbahn bis in alle Zukunft festgelegt. Der JAKOBIsche Satz, der ein Anfangswertproblem kennzeichnet, ist im Beugungsfall abzulösen durch ein Randwertproblem einer Führungswelle (76). Wählt man auf diesem Rande die Individualnormierung, hat man wieder eine diskrete Korpuskelbahn. Sie ist unter anderem auch von dem Wert der Amplitude a der ε-Welle auf dem Rand abhängig. Wählt man die KAB-Normierung, so hat man die Mannigfaltigkeit eines Kollektivs von Korpuskelbahnen vor sich, das in vielen Fällen den bei einem Großzahlversuch vorkommenden Bahnen entspricht.

Ehe wir diese verschiedenen Normierungen im einzelnen durchführen, ist noch ein Wort über die allgemeingültige Kontinuitätsbedingung (21) der neuen Theorie zu sagen. Substituiert man in sie die Korpuskeldefinition (10), so folgt

$$0 = \underline{\nabla}(\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}) = \underline{\nabla}(\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}_N) + a^2 \underline{\nabla}\underline{p}_e + 2a\underline{p}_e \underline{\nabla} a. \tag{77}$$

Für elektrodynamische Kraftfelder gilt (13) und wegen der LORENTZ-Bedingung $\underline{\nabla}\underline{\Phi} = 0$ darum

$$\underline{\nabla}\underline{p}_e = 0, \quad \text{falls} \quad \underline{p}_e = e\underline{\Phi}. \tag{78}$$

Daraus folgt, daß auch für die Korpuskelströmungsdichte $\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}_N$ eines KAB-Ensembles eine Kontinuitätsbedingung im stationären Zustand der Führungswelle $\left(\frac{\partial a}{\partial t} = 0\right)$ bei rein statischen Kräften $\left(\underline{p}_e = \frac{i}{c} U s_0\right)$ bestehen kann

$$\underline{\nabla}(\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}_N) = 0, \quad \text{falls} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \underline{p}_e = \frac{i}{c} U s_0. \tag{79}$$

Man erkennt aber, daß diese Bedingungen bei von Null verschiedenen Kräften nur in einem Inertialsystem relativistisch streng erfüllt sein

kann. Das ist das Inertialsystem, in dem die kraftfelderzeugenden Quellen ruhen. Sobald sich auch nur eine bewegt, gilt statt (79) nur noch (77).

Die Ungültigkeit von (79) beweist keinesfalls, daß Energie oder Teilchen verloren gehen, sondern lediglich, daß in allen nichtstatischen und nichtstationären Fällen Energieströmungen $\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}$ quellen- und senkenfrei von den Korpuskeln weg in ihr Führungsfeld stattfinden. Für jede geschlossene dreidimensionale Fläche $F_{\underline{x}}$ im Minkowski-Raum mit einem Vierervektor-Flächennormalenelement $dF_{\underline{x}}$ gilt allgemeingültig wegen (77)

$$\int \varepsilon\varepsilon^* \underline{p}\, dF_{\underline{x}} = 0.$$

Wählt man insbesondere als Oberfläche $F_{\underline{x}}$ zwei Zeitschnitte bei t und t_0, so folgt nach Substitution von (31) für alle t

$$\int_t \varepsilon\varepsilon^* H\, dv_x = \int_{t_0} \varepsilon\varepsilon^* H\, dv_x = K_0 = \text{const für alle } t. \tag{80}$$

Dabei ist dv_x ein Volumelement des dreidimensionalen physikalischen Raumes. (80) ist im Gegensatz zu dem Energiesatz (73) der klassischen Mechanik auch für den Beugungsfall streng gültig.

Führt man nun eine Normierungskonstante γ^2 ein, so kann man den x-Raum zur Zeit $t = t_0$ in lauter Volumelemente Δv_k aufteilen, über die die Integration von $\gamma^2 \varepsilon\varepsilon^* H$ jedesmal auf den Wert 1 führt:

$$\int_{\Delta v_k} \gamma^2 \varepsilon\varepsilon^* H\, dv_x = 1 \qquad \text{für alle } k. \tag{81}$$

$\gamma^2 \varepsilon\varepsilon^*$ hat also die Dimension ($\text{erg}^{-1}\,\text{cm}^{-3}$), die Δv_k sind umgekehrt proportional zum Mittelwert von $\gamma^2 \varepsilon\varepsilon^* H$ innerhalb ihres Bereiches und werden mit $\gamma \to \infty$ immer kleiner. Bildet man nun Weltröhrchen, die nur aus Wänden parallel zu $\underline{p}$ bestehen und zur Zeit $t = t_0$ jedes Teilvolumen Δv_k eng umhüllen, so gilt für die in jedem anderen Zeitschnitt $t \neq t_0$ vorhandenen Querschnitte $\Delta v_k(t)$ dieser Weltröhrchen gleichfalls Relation (81).

Ist $x_k(t)$ irgendein geeignet gewählter Punkt innerhalb des Volumelementes Δv_k zur Zeit t, so folgt aus (81) nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung

$$\int_{\Delta v_k} \varepsilon\varepsilon^* H\, dv_x = 1/\gamma^2 = \Delta v_k(t)\, H\big(x_k(t)\big)\, a^2\big(x_k(t)\big).$$

Die Packungsdichte $\varrho(x_k)$ der Weltröhrchen (Dimension cm^{-3}) ist also gegeben durch

$$\varrho(x_k) = 1/\Delta v_k = \gamma^2 \varepsilon\varepsilon^* H(x_k). \tag{82}$$

Die Ensemblenormierung mit konstantem Anfangsbelegungsdichtefaktor γ^2 ist nun definiert durch

$$\gamma^2 = N/K_0 \qquad \text{(KAB-Normierung)}. \tag{83}$$

Aus (80) folgt dann, daß N die Zahl der Weltröhrchen ist, die für jeden Zeitschnitt dieselbe bleibt.

In dem durch (79) definierten statischen und stationären Sonderfall kann man in gleicher Weise die Wände der Weltröhrchen parallel zu dem $\underline{p}_N = \underline{p} - \underline{p}_e$-Feld legen. Im Grenzfall $\gamma^2 \to \infty$ folgt dann aus (82) und (83), daß $\varrho(x)$ weiter nichts ist als die Dichte der Korpuskel eines zugleich (76) befriedigenden KAB-Ensembles:

$$\varrho(x) = \gamma^2 (\varepsilon \varepsilon^* H)(x), \qquad \text{falls} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \underline{p}_e = \frac{i}{c} U s_0. \tag{84}$$

Die Packungsdichte ϱ der Korpuskeln bleibt also bis in alle Zukunft proportional zur Feldgröße $\varepsilon \varepsilon^* H$, falls dies wenigstens in einem Zeitschnitt $t = t_0$ der Fall war. In allen anderen Inertialsystemen gilt die einfache Relation (84) aber wie schon oben betont nicht. Das durch (84) ausgezeichnete Inertialsystem hat die wesentlichen Kennzeichen eines aus der Relativitätstheorie bekannten „Ruhsystems", wobei die Ruhe sich hier auf die das äußere Kraftfeld durch retardierte Potentiale Φ_0 erzeugende Ladungsträger bezieht und von der sich bewegenden Korpuskel nur verlangt wird, daß ihre Führungswelle in diesem Ruhsystem stationär sei, d.h.: $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$ identisch in x und t.

Eine weitere Entartung von (84) liegt vor, wenn zugleich H eine Systemkonstante ist. Man kann in dem betrachteten Ruhsystem (und nur in diesem) dann die folgende KAB-Normierung vornehmen

$$\gamma^2 = \frac{N}{H}, \quad \text{d.h.:} \quad \varrho = N \varepsilon \varepsilon^*, \quad \text{falls} \quad H = K_0 = \text{const} \quad \text{und} \quad p_e = U = 0. \tag{85}$$

Wir nennen sie die MAXWELLsche Normierung*. Man kann dann auch die folgende Normierung benutzen

$$\gamma^2 = \frac{1}{H}, \quad \text{d.h.:} \quad \varrho = \varepsilon \varepsilon^*, \quad \text{falls} \quad H = K_0 = \text{const}, \quad p_e = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = 0. \tag{86}$$

Wir nennen sie die wellenmechanische Normierung*. In diesen beiden nur sehr beschränkt gültigen Fällen hat also $\varepsilon \varepsilon^*$ selbst die Dimension einer Dichte (cm ^{3}). Insbesondere folgt aus (86) dann

$$\int \varepsilon \varepsilon^* \, dv_x = 1, \qquad \text{falls} \quad H = K_0 = \text{const}. \tag{87}$$

Wie man aus (80) erkennt, ist diese Relation an sich auch für nichtstationäre ε-Felder und nichtstatische $\underline{p}_e$-Felder gültig, doch schließt die Nebenbedingung $H = \text{const}$ nichtstationäre und polychromatische Führungswellen aus und $\varepsilon \varepsilon^*$ ist für $p_e \neq 0$ kein Maß für die Korpuskeldichte*.

* In einer folgenden Untersuchung wird bewiesen, daß diese Normierungen tatsächlich der MAXWELLschen Lichttheorie bzw. der Quantenmechanik zugrunde liegen.

Natürlich verlieren alle eben definierten KAB-Normierungen ihren Sinn, wenn ein Ensemble von Teilchen zwar der Nebenbedingung (76) genügt, aber schon im Zeitschnitt $t = t_0$ einen nichtkonstanten Belegungsdichtefaktor γ^2 zeigt. Dann ist selbst im stationären und statischen Sonderfall $\varepsilon\varepsilon^*$ nirgendwo ein Maß für die den Meßeffekt verursachende Korpuskeldichte.

Die Individualnormierung schließlich ist dadurch definiert, daß γ^2 in allen Teilvolumina Δv_k verschwindet bis auf $k = j$ und in diesem bei $x = x_j(t_0)$ gelegenen den Wert $1/\Delta v_j \varepsilon\varepsilon^*$ hat. γ^2 gehört damit mit $\Delta v_j \to 0$ zum Funktionenkomplex der Punktfunktionen $P(x)$

$$\gamma^2 = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon^*} P\big(x - x_j(t_0)\big). \tag{88}$$

Das Pilotprinzip (16) lehrt, daß die Weltlinie $x = x_j(t)$ des Schwerpunktes der Korpuskel dann bis in alle Zukunft festliegt, die Belegungsdichte dieses speziellen Ensembles also gegeben ist durch

$$\gamma^2 = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon^*} P\big(x - x_j(t)\big) \quad \text{für alle } t \geq t_0. \tag{89}$$

Stets folgt dann aus (82)

$$\int \gamma^2 \varepsilon\, \varepsilon^* H\, dv_x = H\big(x_j(t)\big). \tag{90}$$

Und dies ist der mathematische Ausdruck für eine Orts-, Zeit- und Energiemessung an der Korpuskel. Bei quantenphysikalischen Großzahlversuchen ist allerdings meist nur eine KAB-Normierung realisiert. Mit den wesentlichen Eigenschaften derartiger KAB-Ensembles beschäftigt sich der folgende Abschnitt.

VI. Die erweiterte HEISENBERGsche Unschärferelation.

Aus den vier Prinzipien der neuen Theorie läßt sich auch die HEISENBERGsche Unschärferelation leicht deduzieren. Für die üblichen Beugungsversuche mit Licht-, Röntgen-, Elektronenstrahlen, bei denen ein KAB-Ensemble von Teilchen zweifellos vorliegt, wird sie voll bestätigt werden. Dagegen treten bei sehr starken Beugungseffekten und nichtstatischen Kraftfeldern gewisse Korrekturen auf, die nun berechnet werden sollen.

Betrachten wir ein durch (76) definiertes Ensemble von Teilchen, deren Führungswellen also bis auf eine statistische Phasenverschiebung δ_k miteinander identisch sind. Unterliegt dieses Ensemble zugleich der KAB-Normierung (83), so hat es offensichtlich einen Sinn, die mit $\varepsilon\varepsilon^*$ gewichteten Mittelwerte der Feldgrößen $\underline{p}, \underline{p}_N, \underline{p}_s$ und ihrer Quadrate ebenso wie den raumzeitlichen Schwerpunkt des Ensembles durch dieselbe Wichtung zu berechnen. Denn nach (82) ist nun $\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}$ auch ein Maß für die Impuls-Energie-Verteilung der Korpuskeln in diesem Ensemble. Nur diese Korpuskeln vermögen bei einem Meßprozeß infolge

Totalabsorption ihre Energie $E = H - U - Mc^2$ oder infolge elastischer Reflexion Teile ihres Impulses $p_N = Mv$ an das Meßorgan zu übertragen. Wir nehmen mit anderen Worten denselben realen Standpunkt wie HEISENBERG (1927) ein und fragen nach den beobachtbaren Meßwerten bei einem derartigen quantenphysikalischen Großzahlversuch. Benutzt werden im folgenden neben allgemeingültigen Beziehungen aus der Theorie der FOURIER-Transformation lediglich die durch (18) und (23) definierten allgemeingültigen Wellenfeldbeziehungen

$$\underline{p} = \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{\underline{\nabla}\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{\underline{\nabla}\varepsilon^*}{\varepsilon^*}\right), \tag{18}$$

$$\Box\varepsilon + \left(\frac{\underline{p}^2}{\hbar^2} - \frac{\Box a}{a}\right)\varepsilon = 0 \tag{23}$$

sowie die Korpuskeldefinitionen

$$\underline{p}_N = \underline{p} - \underline{p}_\varepsilon, \tag{10}$$

$$\underline{p}_N = M_0\underline{v}; \quad M_0 = \mu m_0; \quad \mu = \sqrt{1 - \frac{\Box a}{a}\left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2}. \tag{11}$$

Es sei ferner $E(\underline{b})$ die MINKOWSKI-FOURIER-Transformierte von ε, die mit HOSEMANN-BAGCHI (1954) definiert ist durch

$$E(\underline{b}) = \underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon) = \int \varepsilon(\underline{x}) \exp\left(-2\pi i(\underline{b}\,\underline{x})\right) dv_{\underline{x}}. \tag{91}$$

$dv_{\underline{x}}$ ist ein vierdimensionales Volumelement des MINKOWSKI-Raumes. E stellt also das Frequenz-Wellenzahlvektor-Spektrum von ε dar, wobei der „reziproke" Vierervektor $\underline{b}$ den LORENTZ-invarianten MINKOWSKI-FOURIER-Raum aufspannt und definiert ist durch

$$\underline{b} = b + \frac{i}{c}\nu s_0; \quad |b| = \frac{1}{\lambda}. \tag{92}$$

Der Vierergradient $\underline{\nabla}$ und D'ALEMBERT-Operator $\Box$, nach HOSEMANN-BAGCHI (1954) für Funktionenkomplexe nichts anderes als Vierfach-Dipol- bzw. -Tripolfunktionen, haben allgemeingültig folgende Transformierte:

$$\underline{\mathfrak{F}}(\underline{\nabla}) = 2\pi i\,\underline{b}; \quad \mathfrak{F}(\Box) = -4\pi^2\underline{b}^2. \tag{93}$$

Definiert man schließlich noch das vierdimensionale Faltungsprodukt von ε_1 mit ε_2 im $\underline{x}$-Raum bzw. von E_1 mit E_2 im $\underline{b}$-Raum durch

$$\left.\begin{aligned} \widehat{\varepsilon_1(\underline{x})\,\varepsilon_2(\underline{x})} &= \int \varepsilon_1(\underline{y})\,\varepsilon_2(\underline{x}-\underline{y})\,dv_{\underline{y}}, \\ \widehat{E_1(\underline{b})\,E_2(\underline{b})} &= \int E_1(\underline{c})\,E_2(\underline{b}-\underline{c})\,dv_{\underline{c}}, \end{aligned}\right\} \tag{94}$$

wobei $dv_{\underline{c}}$ ein Volumelement im vierdimensionalen $\underline{b}$-Raum ist, so gilt allgemein für Funktionenkomplexe nach dem Faltungstheorem:

$$\underline{\mathfrak{F}}(\widehat{\varepsilon_1\varepsilon_2}) = E_1E_2; \quad \underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon_1\varepsilon_2) = \widehat{E_1E_2}, \tag{95}$$

wobei E_1, E_2 die Transformierte von $\varepsilon_1 \varepsilon_2$, ist. Ist ferner ε^*, E^* konjugiert komplex zu ε, E und $E^-(\underline{b})$ in bezug auf $\underline{b} = 0$ inversionssymmetrisch zu $E(\underline{b})$

$$E^-(\underline{b}) = E(-\underline{b}), \tag{96}$$

so gilt allgemein

$$\underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon^*) = E^{-*}. \tag{97}$$

Beachtet man schließlich noch die für Funktionenkomplexe allgemeingültige Relation

$$\lim_{\underline{b} \to 0} \underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon) = \int \varepsilon \, dv_{\underline{x}} = E(0), \tag{98}$$

so kann man die weiteren Rechenergebnisse direkt anschreiben. Aus (95) bis (98) folgt

$$\underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon \varepsilon^*) = \widehat{E E^{-*}}, \quad \text{d.h.:} \quad \int \varepsilon \varepsilon^* \, dv_{\underline{x}} = \int E E^* \, dv_{\underline{b}}. \tag{99}$$

Aus (18) und (93) ff. folgt

$$\left.\begin{aligned} \underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}) &= \frac{\hbar}{2i} \underline{\mathfrak{F}}\left(\varepsilon^* \widehat{\underline{\nabla} \varepsilon} - \varepsilon \widehat{\underline{\nabla} \varepsilon^*}\right) = \frac{h}{2} \left[\widehat{E^{-*}(\underline{b} E)} - \widehat{E(\underline{b} E^{\ *})}\right], \\ \text{d.h.:} \quad \int (\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}) \, dv_{\underline{x}} &= h \int (E E^* \underline{b}) \, dv_{\underline{b}} \end{aligned}\right\} \tag{100}$$

Aus (23) und (93) ff. folgt

$$\left.\begin{aligned} \underline{\mathfrak{F}}(\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}^2) &= -\hbar^2 \underline{\mathfrak{F}}\left(\varepsilon^* \widehat{\boxdot \varepsilon} - a \widehat{\boxdot a}\right) = h^2 \left[\widehat{E^{-*}(\underline{b}^2 E)} - \widehat{A(\underline{b}^2 A)}\right], \\ \text{d.h.:} \quad \int (\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}^2) \, dv_{\underline{x}} &= h^2 \left[\int (E E^* \underline{b}^2) \, dv_{\underline{b}} - \int (A^2 \underline{b}^2) \, dv_{\underline{b}}\right], \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

wobei $A = \underline{\mathfrak{F}}(a)$.

Definiert man nun wie oben besprochen die Mittelwerte des KAB-Ensembles durch

$$\overline{\underline{p}} = \frac{\int \varepsilon \varepsilon^* \underline{p} \, dv_{\underline{x}}}{\int \varepsilon \varepsilon^* \, dv_{\underline{x}}}; \quad \overline{\underline{x}} = \frac{\int \underline{x} \, \varepsilon \varepsilon^* \, dv_{\underline{x}}}{\int \varepsilon \varepsilon^* \, dv_{\underline{x}}}; \quad \overline{\underline{p}^2} = \frac{\int \varepsilon \varepsilon^* \underline{p}^2 \, dv_{\underline{x}}}{\int \varepsilon \varepsilon^* \, dv_{\underline{x}}}, \tag{102}$$

so kann man in gleicher Weise auch die folgenden Mittelwerte des E- bzw. A-Spektrums festlegen:

$$\overline{\underline{b}} = \frac{\int E^* E \, \underline{b} \, dv_{\underline{b}}}{\int E^* E \, dv_{\underline{b}}}; \quad \overline{\underline{b}^2} = \frac{\int E^* E \, \underline{b}^2 \, dv_{\underline{b}}}{\int E^* E \, dv_{\underline{b}}}; \quad \overline{\underline{b}'^2} = \frac{\int A^2 \underline{b}^2 \, dv_{\underline{b}}}{\int A^2 \, dv_{\underline{b}}}. \tag{103}$$

Es folgt dann allgemeingültig aus (100)

$$\overline{\underline{p}} = h \overline{\underline{b}}. \tag{104}$$

Dies ist eine Verallgemeinerung der DE BROGLIEschen Beziehung (45) auf beliebig strukturierte KAB-Ensembles und verbindet den nach (102) über Raum und Zeit gemittelten Gesamtimpulsvierer $\underline{p}$ aller Korpuskeln des Ensembles mit dem Schwerpunkt des gemäß (76) bis auf eine Phasenverschiebung für alle Korpuskeln gleichen Führungswellenspektrums.

Speziell für ein streng monochromatisches Parallelstrahlenbündel entartet E in eine Punktfunktion

$$\varepsilon(x, t) = \text{const} \exp(2\pi i \, \underline{b}_a \underline{x}), \quad \text{d.h.:} \quad E(\underline{b}) = \text{const} \, P(\underline{b} - \underline{b}_a). \tag{105}$$

Nur jetzt entartet (104) streng in die DE BROGLIEsche Form

$$|p| = \frac{h}{\lambda} = h\,|b_a|; \qquad H = h\nu_a. \tag{106}$$

In allen anderen Fällen aber hat es keinen strengen Sinn, von „der" Wellenlänge und „der" Frequenz der Führungswelle zu sprechen.

Aber auch für die integralen Breiten δx_j der KAB-Ensemble-Dichteverteilung $\varrho(\underline{x})$, definiert durch (82), und die integralen Breiten δp_j der Korpuskelimpulsverteilung des KAB-Ensembles im MINKOWSKI-Raum und die integralen Breiten δb_j des Führungswellenspektrums jeder einzelnen Korpuskel im MINKOWSKI-FOURIER-Raum gibt es in den entsprechenden Richtungen $s_j (j = 1, 2, 3, 0)$ einfache Beziehungen völliger Allgemeingültigkeit. Definiert man diese Breiten durch

$$\left.\begin{aligned} (\delta p_j)^2 &= \frac{\int \varepsilon\varepsilon^* (p_j^2 - \bar{p}_j^2)\, dv_{\underline{x}}}{\int \varepsilon\varepsilon^*\, dv_{\underline{x}}}; \quad (\delta x_j)^2 = \frac{\int \varepsilon\varepsilon^* (x_j^2 - \bar{x}_j^2)\, dv_{\underline{x}}}{\int \varepsilon\varepsilon^*\, dv_{\underline{x}}}; \\ (\delta b_j)^2 &= \frac{\int E E^* (b_j^2 - \bar{b}_j^2)\, dv_{\underline{b}}}{\int E E^*\, dv_{\underline{b}}}, \end{aligned}\right\} \tag{107}$$

und beachtet, daß aus der Theorie der FOURIER-Transformation allgemein für ε-Verteilungen mit einem mehr oder weniger verschmierten Maximum die Relation ableitbar ist

$$\delta x_j\, \delta b_j = \beta \quad \text{mit} \quad \beta \sim 1 \tag{108}$$

(für GAUSSsche Verteilungen z.B. hat β exakt den Wert 1, liegt für andere Verteilungen nicht sehr weit von diesem Wert ab), so folgt allgemeingültig aus (101) ff.:

$$\delta p_j = h \sqrt{(\delta b_j)^2 - \overline{b_j'^2}}, \tag{109}$$

also nach Substitution von (108)

$$\delta x_j\, \delta p_j = \beta h \sqrt{1 - (\overline{b_j'^2}/(\delta b_j)^2}. \tag{110}$$

Es läßt sich allgemein beweisen, daß der Korrekturquotient in der Wurzel für Photonen-Ensembles, beobachtet im FRAUNHOFERschen Gebiet und für Korpuskel-Ensembles mit von Null verschiedener Ruhmasse, beobachtet außerhalb von Kerndimensionen $r \sim 10^{-13}$ cm vernachlässigbar klein ist*. Dies ist gleichbedeutend damit, daß der Massenfaktor μ definiert durch (12) nicht merklich vom Wert 1 abweicht. Für diesen Sonderfall entartet (110) also in die Unschärferelation von HEISENBERG (1927)**

$$\delta x_j \delta p_j = \beta h, \text{ falls } |\mu - 1| \ll 1 \text{ für } j = 0, 1, 2, 3 \text{ und KAB-Ensembles.} \tag{111}$$

* Dies wird in einer folgenden Untersuchung bewiesen.

** In der Literatur findet man als Unschärferelation meist eine Ungleichung $\delta x_j \delta p_j \gtrsim h/2\pi$ oder $\delta x_j \delta p_j \gtrsim h/4\pi$. Der wellenmechanische Formalismus und die in (38) bis (40) glossierten Operatoren, angewandt auf die nur beschränkt gültigen SCHRÖDINGER-Gleichungen liefert nicht den Korrektursummand in (110) und führt zu der Feststellung, daß die Unbestimmtheit der Lage mit wachsender Zeit immer größer wird.

Will man aber „Observable" des Ensembles gewinnen, muß man mittels (10) $\underline{p}$ durch $\underline{p}_N$ ersetzen. Definiert man analog (102), (103) und (107) die folgenden, zumindest rechnerisch gewinnbaren Mittelwerte des äußeren Kraftfeldes

$$\overline{\underline{p}_e} = \frac{\int \varepsilon\varepsilon^* \underline{p}_e dv_x}{\int \varepsilon\varepsilon^* dv_{\underline{x}}}; \quad \overline{p_{ej}^2} = \frac{\int \varepsilon\varepsilon^* p_{ej}^2 dv_x}{\int \varepsilon\varepsilon^* dv_{\underline{x}}}; \quad \overline{p_j p_{ej}} = \frac{\int \varepsilon\varepsilon^* p_j p_{ej} dv_x}{\int \varepsilon\varepsilon^* dv_{\underline{x}}}, \tag{112}$$

so folgt allgemeingültig

$$\overline{\underline{p}_N} = \overline{h\underline{b}} - \overline{\underline{p}_e}; \quad \delta x_j \delta p_{Nj} = \beta h \sqrt{1 - \frac{\overline{b_j'^2} + [(2\delta^2 \overline{p_j p_{ej}} - (\delta p_{ej}))^2]/h^2}{(\delta b_j)^2}}. \tag{113}$$

Wieder ist bei den einfachen Beugungsversuchen in nicht zu starken Kraftfeldern außerhalb der Atomkerne der Korrektursummand in der Wurzel vernachlässigbar und man erhält dann die Unschärferelation

$$\delta x_j \delta p_{Nj} = \beta h \text{ für } |\mu - 1| \ll 1 \text{ und } |p_{ej}| \ll |p_j| \text{ und KAB-Ensembles.} \tag{114}$$

Zum Schluß noch die Bemerkung, daß z. B. die im stationären Zustand um den Atomkern kreisenden Schalenelektronen keinesfalls KAB-Ensembles darstellen, auf sie die Unschärferelation also nicht zutreffen kann. Denn selbst wenn sie von einer unter KAB-Bedingung stehenden Elektronenquelle in das Atom eingeschossen werden, interferiert beim Einfangakt die Führungswelle des entstehenden Photoelektrons mit der ursprünglichen Elektronenführungswelle derart, daß die sich schließlich im stationären Zustand einspielende Elektronenführungswelle inkohärent ist zur Primärwelle. Für sie ist die ursprüngliche KAB-Normierung also belanglos.

Literatur.

BOHM, D.: Phys. Rev. **85**, 166 (1952). — BROGLIE, L. DE: J. Phys. Radium, Ser. VI **1927**, 225. — „La Physique Quantique restera-t-elle indéterminise?" Paris: Gauthier-Villars 1953. — HAMILTON, W. R.: Trans. Irish Acad. **1827**. Mit Nachträgen von 1830 und 1832. Deutsche Ausgabe von G. PRANGE (1933). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft: „Abhandlungen zur Strahlenoptik". — HEISENBERG, W.: Z. Physik **43**, 172 (1927). — HERTZ, H.: Prinzipien der Mechanik, Bd. III der gesammelten Werke. 1904. — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Z. Physik **139**, 1 (1954); **142**, 334 (1955); **142**, 363 (1955). — MACH, E.: Die Mechanik und ihre Entwicklung. Leipzig: Brockhaus 1921. — SCHWARZSCHILD, K.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1903**, 216. — SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über Theoretische Physik. Bd. I Mechanik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943. — Atombau und Spektrallinien, Bd. II. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — THIRRING, H.: Begriffssysteme und Grundgesetze der Feldphysik. In Handbuch der Physik, Bd. IV. 1929. — WENZEL, G.: Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder. Wien: Franz Deuticke 1943.

Professor Dr. R. HOSEMANN,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND 4. HEFT
MIT 43 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 15. OKTOBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 2 79 01.

Inhalt.

Seite

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. III. MAXWELLsche Strahlungstheorie und SCHRÖDINGERsche Wellenmechanik als Entartungsfälle. Kernphysik und experimentelle Prüfung der neuen Theorie. (Eingegangen am 14. Juli 1955) . 363

LANGE, H., und G. KRESSIN, Der Einfluß der Kristallstruktur auf die Lumineszenz des Calciumsilikates (Mn, Pb). Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Juli 1955) 380

JUST, K., Zur Frage der Endlichkeit des Weltalls. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Juli 1955) 387

KRANZ, J., und C. BODEWIG, Über die reduzierte Normalkurve ferromagnetischer Legierungen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juli 1955) 396

FLINT, H. T., Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. (Eingegangen am 2. August 1955) 401

BORRMANN, G., G. HILDEBRANDT und H. WAGNER, Röntgenstrahl-Fächer im Kalkspat. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1955) . . 406

HEILAND, G., Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) . . 415

KNAPECZ, G., Eine freie hypothetische Welt der Elementarteilchen. (Eingegangen am 16. Mai 1955) 433

ECKER, G., Die Bedeutung der elektrodischen Emissionsprozesse im Rahmen der Kontraktionstheorie. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Mai 1955) 447

KRÖNER, E., Der fundamentale Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und Spannungsfunktionen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Mai 1955) 463

VEELKEN, R., Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. I. Das Wechselwirkungspotential zwischen schnellen Elektronen und Gitterschwingungen in polaren Kristallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 476

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 363—379 (1955).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. III.

MAXWELLsche Strahlungstheorie und SCHRÖDINGERsche Wellenmechanik als Entartungsfälle. Kernphysik und experimentelle Prüfung der neuen Theorie.

Von

R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI.

(Eingegangen am 14. Juli 1955.)

I. Einleitung. II. Die Natur der Photonen. Die EINSTEINsche Signalgeschwindigkeit. III. Der POYNTINGsche Vektor. Das Photonen-KAB-Ensemble. IV. Das Eigenwertproblem der Atomschalenelektronen und die Individualnormierung. V. Die Quantenmechanische Strömungsdichte. Grenzen des wellenmechanischen Formalismus. VI. Kernphysik als nichtlineares Problem. VII. Experimentelle Prüfung der neuen Theorie.

I. Einleitung.

In zwei vorangegangenen Untersuchungen*,** wurden aus vier Prinzipien, dem Relativitätsprinzip, dem erweiterten Korpuskelprinzip, dem erweiterten Pilotprinzip und dem erweiterten HUYGENSschen Prinzip wesentliche Grundgleichungen und Prinzipien der Mechanik, Wellen- und Quantenmechanik deduziert und bewiesen, daß diese jeweils nur in einem beschränkten, genau definierbaren Anwendungsbereich volle Gültigkeit haben. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Natur der Photonen insbesondere im FRESNELschen Beugungsgebiet und den in stationären Zuständen befindlichen Atomschalenelektronen. Außerdem werden gewisse Hinweise für die Beugungsphänomena der Führungswellen in nächster Nähe der Atomkerne gefunden und schließlich einige Experimente besprochen, mit deren Hilfe sich die neue Theorie prüfen läßt. Auch diese Untersuchung beschäftigt sich nur mit spinfreien Teilchen und vernachlässigt gleichfalls ihre Rückwirkung auf andere Teilchen. Die Formeln sind in Anschluß an die vorangegangenen beiden Untersuchungen laufend weiter numeriert.

* R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI (1955a): Die Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I. Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipien.

** R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI (1955b): Die Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. II. Die Prinzipien der klassischen Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle.

II. Die Natur der Photonen. Die EINSTEINsche Signalgeschwindigkeit.

Wir behaupten, daß sich wesentliche Gesetze der elektrodynamischen Strahlungstheorie aus den vier Prinzipien der neuen Theorie für den Entartungsfall

$$m_0 = e = 0 \tag{115}$$

deduzieren lassen*. Auch hier besteht das Photon sowohl aus einer Korpuskel mit wohldefinierter Weltlinie ihres Schwerpunktes und wohldefiniertem Impuls-Energievierer $\underline{p}_N$, der nach (2) und (11) gegeben ist durch

$$\left.\begin{aligned} \underline{p}_N = p_N + \frac{i}{c} E_N s_0; \quad p_N = M v; \quad E_N = M c^2; \quad M = \mu m_0 k; \\ M_0 = \mu m_0; \quad k = \left(1 - (v/c)^2\right)^{-1/2}, \end{aligned}\right\} \tag{116}$$

als auch aus einer die Korpuskel umflutenden ε-Führungswelle. Die allgemeine Wellengleichung (26) entartet für sie wegen (115) entsprechend (29) in

$$\Box \varepsilon = 0. \tag{29}$$

Dieses ist nichts anderes als die Schwingungsgleichung der Wellenoptik. ε hat also etwas mit der skalaren Lichterregung u zu tun. An sich sind die Zusammenhänge zwischen (115) und (29) für Photonen in der heutigen Quantentheorie wohlbekannt*. Im Unterschied dazu tritt in der durch (11) definierten Photonenmasse M aber ein Massenfaktor μ auf, so daß die relativistisch invariante (aber im allgemeinen nichtkonstante) Gesamtruhmasse M_0 wegen (115) entartet in

$$\mu m_0 = M_0 = \frac{\hbar}{c} \sqrt{-\frac{\Box a}{a}}. \tag{117}$$

Die Beugungskraft K_B, definiert durch (59), entartet für Photonen zu

$$K_B = -\frac{\hbar c}{k} \operatorname{grad} \sqrt{-\frac{\Box a}{a}}, \tag{118}$$

die Photonenkorpuskelgeschwindigkeit v aber entsprechend (47) zu

$$v = -c^2 \frac{\operatorname{grad} W}{\frac{\partial W}{\partial t}}. \tag{119}$$

Wir bemerken also, daß durch (117) bis (119) die Korpuskelausdrücke (116) nur mittels Eigenschaften der ε-Führungswelle errechenbar sind: $\varepsilon = a \exp(i W/\hbar)$.

---

* Vgl. hierzu z. B. FERMI (1951), S. 8: „The photons behave like particles of rest mass zero as indicated by the relationsship between energy and momentum" [s. (116)], „that holds for them. This relationship is a consequenze of D'ALEMBERT-Equation" [s. (29)]. Im Lichte der neuen Theorie ist FERMIs Feststellung nur im strahlenoptischen, nicht aber im FRESNELschen Beugungsgebiet zutreffend. Vgl. hierzu die Ausführungen weiter unten, insbesondere die Gl. (117), (120) und (129).

Definieren wir das FRAUNHOFERsche Beugungsgebiet aus naheliegenden Gründen durch

$$\Box a \cong 0 \quad \text{(FRAUNHOFERsches Gebiet)}, \tag{120}$$

so ist in diesem $M_0 = K_B = 0$ und $|v| = c$. Letzteres folgt aus der Bemerkung, daß nach (116) für $M_0 = 0$ und $|v| \neq c$ auch p_N und E_N verschwinden muß. Im FRAUNHOFERschen Gebiet fliegen die Korpuskeln also geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit c. Die FRAUNHOFERsche Beugung ist im Unterschied zur FRESNELschen Beugung deshalb in ihrem relativen Intensitätsverlauf nur vom Beugungswinkel, nicht vom Abstand zwischen Beugungskörper und Schirm abhängig.

Die allgemeine Phasengleichung (27) entartet wegen (115) in

$$(\operatorname{grad} W)^2 - \left(\frac{\partial W}{c\,\partial t}\right)^2 = \frac{\Box a}{a}\,\hbar^2. \tag{121}$$

Setzt man die rechte Seite gleich Null, hat man die HAMILTON-JAKOBIsche Differentialgleichung und vermag mit ihr, bekannt als „Eikonalgleichung" darum nur Probleme der „Strahlenoptik" zu lösen. Die LAGRANGE-Funktion (64) entartet in

$$L = -\frac{\hbar c}{k}\sqrt{-\frac{\Box a}{a}}. \tag{122}$$

Ihr Gradient liefert entsprechend (66), (69) und (118) bei konstant gehaltenem k die Beugungskraft. Das Prinzip kleinster Aktion (68) gilt auch hier allgemein, stets sind die Phasenflächen $W = \text{const}$ der Führungswelle „Eikonale".

Die HAMILTON-Funktion (71) entartet für Photonen in

$$H = c\sqrt{(\operatorname{grad} W)^2 - \hbar^2\frac{\Box a}{a}} = M c^2. \tag{123}$$

Die HAMILTONschen Bewegungsgleichungen behalten ihre allgemeine, durch (74) und (75) gegebene, Gestalt, nur ist die allgemeine Impulskoordinate p wegen (10) und (115) nun einfach gegeben durch $p = p_N$.

Daß sich Photonenkorpuskeln mit nicht verschwindendem Impuls p_N im FRAUNHOFERschen Gebiet nur mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, erkennt man auch aus dem Ausdruck (49), der wegen (115) entartet in

$$M_0 = \frac{1}{c}\sqrt{-(\underline{\nabla} W)^2}. \tag{123a}$$

Da die linke Seite wegen (117) im FRAUNHOFERschen Gebiet (120) verschwindet, muß $\underline{\nabla} W$ dort ein lichtartiger Vierervektor sein. Und dasselbe folgt aus dem Pilotprinzip (16) dann auch für $\underline{p}_N$. Dahingegen ist

die Ruhmasse m_0, die für Photonen mittels (48) auch durch den folgenden Wellenausdruck definiert ist,

$$m_0 = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{\Box a}{a}\hbar^2 - (\underline{\nabla} W)^2} \tag{124}$$

identisch in x und t eine Nullidentität. Dies folgt unmittelbar aus der Wellengleichung (29) und dem Pilotprinzip (16)*. Die DE BROGLIEsche Reziprozitätsbeziehung (43) entartet für Photonen in

$$u_P |v| = c^2. \tag{125}$$

Die Geschwindigkeit u_P der Flächen konstanter Phase W der ε-Führungswelle hat also nur im strahlenoptischen Sonderfall und im FRAUNHOFERschen Gebiet den Wert der Lichtgeschwindigkeit, ist im FRESNELschen Gebiet aber größer**. Wäre sie dort kleiner (was nie der Fall ist), so würde M entsprechend (116) und (129) imaginär. Für die Wellenlänge der Führungswelle folgt aus (45) und (115)

$$\lambda \sim \frac{h}{|\underline{p}_N|}, \tag{126}$$

für die Frequenz aus (45)

$$E_N \sim h\nu. \tag{127}$$

Dies ist die Beziehung von EINSTEIN (1905). Beide Relationen (126) und (127) haben einen strengen Sinn nur für monochromatische Planwellen und sind in allen anderen Fällen durch die aus dem Pilotprinzip (16) folgende allgemeingültige Relation zu ersetzen

$$\underline{p}_N = \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{\underline{\nabla}\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{\underline{\nabla}\varepsilon^*}{\varepsilon^*}\right). \tag{128}$$

Aus (117) ist zu entnehmen, daß für reelles M_0 im FRESNELschen Beugungsgebiet stets gelten muß

$$\Box a < 0 \quad \text{(FRESNELsches Gebiet)}. \tag{129}$$

Wie die POISSONsche Differentialgleichung lehrt, ist dies gleichbedeutend damit, daß im FRESNELschen Gebiet die Orts-Zeitfunktion $a(x, t)$ von positiven Quellen „hochgedrückt" wird. Planwellen, Zylinderwellen und Kugelwellen dagegen genügen bekanntlich der Bedingung $\Box a = 0$ und stellen ja auch einen strahlenoptischen Fall dar.

* Denn aus $\varepsilon = a e^{iW/\hbar}$ folgt nach zweimaliger Differentiation wegen $\underline{\nabla}(\varepsilon\varepsilon^* \underline{p}) = 0$ allgemein $\Box \varepsilon = (\Box a - a(\underline{p}/\hbar,^2) \exp(iW/\hbar)$ und der Klammerausdruck muß wegen (29) verschwinden.

** Dies beweist man z.B. allgemein aus dem KIRCHHOFFschen Randwertintegral oder man prüft es an der sog. „strengen Lösung des Halbebenen-Randwertproblems" von SOMMERFELD (1950), S. 255 ff. nach. Die Überlichtgeschwindigkeit von u_P kommt von der Überlagerung vieler durch die Beugungskanten gestörter HUYGENSscher Elementarwellen zustande. Sie ist eine mikrophysikalische Realität.

Aus (125) ist zu entnehmen, daß im FRESNELschen Gebiet für reelles M_0 stets gelten muß

$$|v| < c \quad \text{(FRESNELsches Gebiet)}. \tag{130}$$

Dies folgt aus dem Relativitätsprinzip, widerspricht ihm also nicht, so paradox das zunächst klingen mag. EINSTEIN (1950b) hat das Gedankenexperiment mit Lichtsignalen, aus dem er ja das Relativitätsprinzip entwickelte, bekanntlich nur mit strahlenoptischen Anordnungen durchgeführt. Die neue Theorie lehrt, daß ein im FRESNELschen Gebiet durchgeführtes Experiment mit Lichtsignalen Unterlichtgeschwindigkeiten ergeben muß. Denn die Signale können nur die Photonenkorpuskeln sein, da nur sie Energie zu übertragen vermögen. „Das Gesetz von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit" ist nach der neuen Theorie mehrdeutig, da es nicht zwischen der Phasengeschwindigkeit u_P der Führungswellen, der Korpuskelgeschwindigkeit v der Photonenkorpuskeln und der Geschwindigkeit c der einzelnen HUYGENSschen Elementarwellen unterscheidet. Nur für letztere folgt das Gesetz von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Das lehrt die Schwingungsgleichung (29) und die aus ihr berechenbare GREENsche Grundlösung γ_0, die nichts anderes ist als eine sich mit Lichtgeschwindigkeit von einem Punkt (dem Aufpunkt) ausbreitende Kugelstoßwelle unendlich kleiner Kohärenzlänge*.

III. Der POYNTINGsche Vektor. Das KAB-Ensemble von Photonen.

Wir werden jetzt beweisen, daß sich die MAXWELLsche Theorie der elektromagnetischen Strahlung ausschließlich mit Ensembles von Photonen beschäftigt, die der durch (76) und (83) definierten sog. KAB-Normierung unterliegen. Zunächst gilt wegen (10), (13) und (115) die schon in (79) besprochene Kontinuitätsbedingung allgemein für Photonen:

$$\operatorname{div} \varepsilon\varepsilon^* \mathfrak{p}_N + \frac{1}{c^2}\frac{\partial \varepsilon\varepsilon^* E_N}{\partial t} = 0 \quad \text{(für Photonen)}. \tag{131}$$

Benutzt man die KAB-Normierung (83)

$$\gamma^2 = \frac{N}{K_0}; \qquad K_0 = \int \varepsilon\varepsilon^* E_N \, dv_x = \text{const für alle } t, \tag{83}$$

so folgt aus (131) nach Multiplikation mit der für jedes beliebige Inertialsystem existierenden Konstanten (83)

$$\operatorname{div} \varrho v + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0; \qquad \varrho = k\varrho_0; \qquad \varrho_0 = \gamma^2 \varepsilon\varepsilon^* \mu m_0 c^2. \tag{132}$$

* Vgl. hierzu HOSEMANN und BAGCHI (1954).

Dabei ist nach (82) und (83) ϱ (cm^{-3}) die Zahl der Korpuskeln in der Volumeinheit dv_x und ϱ_0 die Ruhdichte und $\int \varrho\, d\, v_x = N$ die Gesamtzahl der Korpuskeln des Ensembles. (132) garantiert also „die Unzerstörbarkeit der Teilchen".

Benutzt man statt (83) die Normierung (85), die wir die „MAXWELLsche Normierung" nannten und die relativistisch korrekt nur für $E_N =$ const Gültigkeit besitzt*, so folgt aus (131) nach Multiplikation mit N

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial W_e}{\partial t} = 0, \quad \text{falls} \quad E_N = h\nu = \text{const}, \tag{133}$$

$$\mathfrak{S} = \varrho\, p_N; \quad W_e = \varrho\, E_N; \quad \varrho = N \varepsilon \varepsilon^*. \tag{134}$$

Offensichtlich ist (133) die Kontinuitätsbedingung für die elektromagnetische Strahlungsenergie im ladungsfreien Raum, die man auch aus der Viererdivergenz des MAXWELLschen Spannungstensors ableiten kann, wobei die Größen $\mathfrak{S}$, W_e gegeben sind durch

$$\mathfrak{S} = \varepsilon_0 [\mathfrak{E}\, \mathfrak{B}]; \quad W_e = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathfrak{B}^2 \right) \tag{135}$$

und den POYNTINGschen Vektor $\mathfrak{S}$ und die elektromagnetische Energiedichte W_e des Strahlungsfeldes angeben. Gewiß stellt die in (133) eingeführte Nebenbedingung $E_N =$ const an sich keine Einschränkung der Allgemeingültigkeit von (133) dar, da man ja durch FOURIER-Frequenzsynthese jede beliebige polychromatische Strahlung aus monochromatischen Teilfeldern darstellen kann. Wenn man aus (134) aber folgern wollte, $\varepsilon \varepsilon^*$ sei proportional zur Intensität der Strahlung, so ist das falsch [siehe (137)].

Zwar folgt für den monochromatischen Fall aus (61) bis (64) und (115)

$$0 = \frac{dE_N}{dt} = \frac{m_0 c^2}{k} \frac{\partial \mu}{\partial t} = L_{0B} = (v K_B) + \frac{m_0 c^2}{k} \frac{d\mu}{dt}. \tag{136}$$

Die von der Beugungskraft K_B in die Photonenkorpuskel gesteckte Leistung L_{0B} verschwindet also im Spezialfall $E_N =$ const. Das kommt aber daher, daß die äußere Leistung $(v K_B)$ ganz auf Kosten der Ruhmassenenergie $M_0 c^2$ [vgl. (117)] aufgebracht wird. Es ändert sich also im FRESNEL-Gebiet (129) die Ruhmassenenergie $M_0 c^2$, ohne daß dabei aber entsprechend (133) irgendwo Energie verlorengehen würde. Die Korpuskeln fliegen dann entsprechend (130) langsamer. Stellt man nun einen Absorptionsschirm senkrecht in den Strahlengang, so ist die pro Flächen- und Zeiteinheit von ihm aufgenommene Strahlungsenergie J, gegeben durch die von den Korpuskeln übertragene Energie, aus (134) errechenbar zu

$$J = \varrho\, |v|\, E_N = N \varepsilon \varepsilon^* |v|\, E_N. \tag{137}$$

* Gl. (134) gilt im Gegensatz zu (132) nur in dem Inertialsystem, in dem E_N identisch in x und t konstant ist. Weiter unten wird besprochen, daß dieses streng im Beugungsfall nur für monochromatische Führungswellen in dem Inertialsystem der Fall ist, in dem alle Beugungskanten usf. ruhen.

Denn es folgt aus der relativistisch korrekten Beziehung (132) nach Multiplikation mit der Systemkonstanten E_N

$$\int_{v_x} \varrho\, v\, E_N\, dF_x = -\int_{v_x} \frac{\partial \varrho}{\partial t} E_N\, dv_x \tag{138}$$

Führt man noch die skalare Lichterregung u ein mittels

$$u = c\sqrt{N\hbar}\, a\, e^{i\varphi}; \quad \varphi = W/\hbar, \tag{139}$$

so folgt aus (137) und der Pilotgleichung (16) sowie (119)

$$J = u\, u^* \,|\operatorname{grad} \varphi|\,. \tag{140}$$

Im FRESNELschen Gebiet ist die gebeugte Intensität einer (unter KAB-Bedingungen arbeitenden) Strahlungsquelle also keinesfalls proportional zum Amplitudenquadrat uu^* *.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß (136) nur für streng monochromatische Führungswellen und nur in dem Inertialsystem gilt, in dem alle Beugungseffekte hervorrufenden Körper ruhen. Bewegt sich auch nur einer von ihnen, ändert sich E_N längs der Weltlinie der Korpuskel.

Man beweist dies sofort aus der KIRCHHOFFschen Randwertgleichung, wenn man diese auf einen ruhenden Spalt anwendet. In dem ausgezeichneten (Ruh-)Inertialsystem, in dem der Spalt ruht, ist zwar E_N bei streng monochromatischer Primärwelle auch auf der Beugungsseite überall konstant, weil $\nu = \text{const}$ in x und t. Doch erleidet ε im FRESNEL-Gebiet eine ortsabhängige Phasenverschiebung $\varphi(x)$

$$\varepsilon(x,t) = a(x)\, e^{i(\varphi(x) - 2\pi\nu t)}, \quad \nu = \text{const in Ruhsystem}. \tag{141}$$

In jedem anderen Inertialsystem errechnet sich hieraus im FRAUNHOFERschen Gebiet (120) die bekannte DOPPLER-Frequenzverschiebung $\nu' = \nu + \text{const}$, während im FRESNELschen Gebiet (129) ν' eine Funktion des Ortes x' wird.

Für nichtmonochromatische ε-Wellen (und sie sind in der Natur wegen der endlichen Kohärenzlänge des Lichtes stets realisiert) ändert sich die spektrale Zusammensetzung von ε bis auf gewisse Ausnahmen bevorzugter Bahnlinien im FRESNELschen Gebiet, und somit auch die durch die zeitartige Komponente von (128) definierte Korpuskelenergie E_N. Nun wird also im Gegensatz zu (136) die äußere Leistung $(v K_B)$ der Beugungskraft nicht mehr voll durch das Defizit der Ruhmassenenergie $M_0 c^2$ gedeckt. Die Korpuskel tritt in kompliziertere energetische

* Vgl. hierzu die experimentelle Untersuchung der Lichtbeugung im FRESNELschen Gebiet durch BURKHARDT (1954), wo auch gewisse Abweichungen zwischen dem beobachteten J und dem (allerdings nur in quadratischer Näherung nach der Theorie von LOMMEL) berechneten uu^* gefunden wurden.

Wechselwirkung mit ihrer Führungswelle, doch geht auch hier entsprechend (131) mikrophysikalisch keine Energie verloren. Lediglich verschwindet die zeitartige Komponente L_{0B} in (136) der durch (57) definierten Beugungsvierkraft $\underline{K}_B$ nun im FRESNELschen Gebiet nicht mehr.

Führt man schließlich die Individualnormierung (89) in (131) ein, so kann man die Bahn jeder Photonenkorpuskel aus dem KIRCHHOFFschen Randwertintegral berechnen.

Die HEISENBERGsche Unschärferelation (113) entartet für Photonen stets in die einfache Form

$$\delta x_j \, \delta p_{Nj} = \beta h \sqrt{1 - \frac{b_j'^2}{(\partial b_j)^2}} \quad \text{(für Photonen)}. \tag{142}$$

Bei Beobachtung im FRAUNHOFERschen Gebiet (120) ist der Korrektursummand in der Wurzel vernachlässigbar, wie man aus (101) sofort erkennt. Dann entartet (142) also in die bekannte, von HEISENBERG (1927) errechnete Form.

IV. Das Eigenwertproblem der Atomschalenelektronen und die Individualnormierung.

Die neue Theorie lehrt, daß die allgemeine Wellengleichung (26), welche die raumzeitliche Ausbreitung einer Führungswelle definiert, für Elektronen im stationären Zustand $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$ und $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ in die relativistische, von SOMMERFELD benutzte Form (32) der Wellenmechanik entartet. Beschränkt man sich weiterhin auf solche Fälle, in denen längs der Korpuskelbahn gilt

$$\frac{|M - m_0|}{m_0} \ll 1; \quad M = m_0 \mu k; \quad \mu = \sqrt{1 - \frac{\Box a}{a} \left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2}, \tag{143}$$

so entartet sie weiter in die Form (33), die für spezielle Wellenfelder, die der Nebenbedingung

$$\left(\underline{p}_e \frac{\underline{\nabla} \varepsilon}{\varepsilon}\right) = -\left(\frac{\underline{\nabla} \varepsilon^*}{\varepsilon^*} \underline{p}_e\right) \tag{33b}$$

gehorchen, noch weiter entartet in die relativistischen und nichtrelativistischen von SCHRÖDINGER aufgestellten Wellengleichungen (34a), (40) und (40a). Es ist eine Bestätigung der Richtigkeit der neuen Theorie, daß die Nebenbedingung (143), wie weiter unten bewiesen wird, tatsächlich in guter Näherung für Atomschalenelektronen erfüllt ist und daß speziell die SCHRÖDINGERschen Eigenfunktionen zusätzlich auch noch der Bedingung (33b) voll genügen*. (33b) ist weniger scharf als die

* Die ältere Quantentheorie arbeitet mit KEPLER-Bahnen, vernachlässigt also den Beugungseffekt der Führungswellen. Trotzdem ist sie eine erste gute Näherung und die Relation (144) ist zumindest von richtiger Größenordnung.

in der ersten Veröffentlichung angegebene Nebenbedingung (33a) und reicht völlig aus, um die allgemeine Wellengleichung (26) in die bekannten Gleichungen der heutigen Wellenmechanik zu überführen. Substituiert man in (33b) die allgemeingültige Gl. (19), so folgt als notwendige und hinreichende Bedingung zum Übergang in die heutige Wellenmechanik

$$\underline{p}_e \underline{\nabla} a = 0 \qquad \text{(heutige Wellenmechanik)}. \tag{143a}$$

$\underline{p}_e$ muß also pseudoorthogonal sein zu $\underline{\nabla} a$. Im Beugungsfall ist dies sicher erfüllt, wenn es ein Inertialsystem gibt, in dem identisch in x und t gilt

$$p_e \operatorname{grad} a = U \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \qquad \text{(heutige Wellenmechanik)}. \tag{143b}$$

Alle SCHRÖDINGERschen Eigenfunktionen genügen im konstanten elektromagnetischen Kraftfeld $\mathfrak{B} = \text{const}$, $\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = 0$ dieser Bedingung (143b), wie man leicht nachprüft. Man gewinnt so zwanglos die mikrophysikalische Erklärung für das erste BOHRsche Postulat strahlungsloser Elektronenbahnen, das nach der neuen Theorie rein klassisch zu verstehen ist: Die zeitlich eingespielten ε-Führungswellen der Schalenelektronen vermögen keine Photonenkorpuskeln zu erzeugen, da die für sie unerläßlichen Führungswellen (139) nicht entstehen können. Und auch das zweite BOHRsche Postulat oder der ihm entsprechende wellenmechanische Formalismus, wonach die zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Funktionen Ψ_n und Ψ_m mit einander interferierend eine Photonenstrahlung erzeugen, findet durch die Existenz der ursprünglichen Führungswelle ε_n des mit der Korpuskelenergie H_n strahlungslos kreisenden Elektrons und des sich nach dem Emissionsakt schließlich in den stationären Endzustand mit der Führungswelle ε_m und der Gesamtenergie H_m einspielenden Elektrons eine einfache mikrophysikalische Erklärung.

Beweisen wir nun die Gültigkeit der Ungleichung in (143) für Schalenelektronen. Nach (143) dürfen die Schalenelektronen also weder relativistische Geschwindigkeiten erreichen (d.h. $k - 1 \ll 1$), noch darf ihr Massenfaktor μ wesentlich vom Wert 1 abweichen. Das erste ist sehr leicht zu beweisen. Bekanntlich läßt sich die Feinstrukturkonstante C genähert deuten als Quotient von Elektronenimpuls $|p_N|$ und $m_0 c$. Benutzt man nämlich das erste BOHRsche Postulat für Kreisbahnen vom Radius r, so lautet es

$$|p_N| = \frac{n\hbar}{r} \quad \text{mit} \quad r = a_0 n^2 \quad \text{und} \quad a_0 Z = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0{,}52\,\text{Å}, \tag{144}$$

und es folgt hieraus*

$$\frac{|p_N|}{m_0 c} \sim \frac{n\hbar}{a_0 n^2 m_0 c} = \frac{e^2 Z}{n\hbar c} = \frac{C}{n} = \frac{1}{137 \cdot n}. \tag{145}$$

* Siehe Fußnote von S. 370.

Es ist also $k = \sqrt{1-(v/c)^2} \sim 1 + \frac{1}{2(137)^2}$ selbst für die innerste Quantenbahn ($n=1$) wirklich sehr nahe vom Wert 1 *.

Um den zweiten Teil des Beweises zu erhalten, setzen wir im Hinblick auf (143 b), das für alle heutigen Ψ-Eigenfunktionen erfüllt ist

$$\gamma\,\varepsilon = \Psi. \tag{146}$$

γ ist eine zunächst uninteressante Normierungskonstante. Im stationären Zustand $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$ entartet μ [vgl. (143)] in

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{\Delta a}{a}\left(\frac{\hbar}{m_0 c}\right)^2}; \quad \Delta = \operatorname{div}\operatorname{grad}. \tag{147}$$

Aus (146) und (147) folgt dann allgemeingültig für alle SCHRÖDINGERschen Eigenfunktionen nach elementarer Ausrechnung:

$$-\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{\varrho_a^2} = -\frac{1}{(n a_0)^2}\left[1 - \frac{2 n^2 a_0}{r} + \frac{\sigma^2 n^2 a_0^2}{r^2}\right]. \tag{148}$$

Dabei bedeutet wie schon in (144) r den (dreidimensionalen) Abstand vom Mittelpunkt des Atomkerns, Z die Kernladungszahl, n die Hauptquantenzahl und σ die magnetische Quantenzahl. Wegen $|\sigma| \leq n-1$ dominiert in den Abständen

$$r \leq r_2 = n^2 a_0\left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{l+1}{n}\right)^2}\right)$$

(r_2 Aphelabstand nach der älteren Quantentheorie, l Nebenquantenzahl mit $0 \leq l \leq n-1$) der zweite Summand in der eckigen Klammer von (148) und es folgt für den Massenfaktor μ aus (145), (147) und (148)

$$\mu = \sqrt{1 - \left(\frac{p_N}{m_0 c}\right)^2\left[1 - \frac{2 n^2 a_0}{r} + \frac{\sigma^2 n^2 a_0^2}{r^2}\right]}. \tag{149}$$

Die eckige Klammer weicht im Bereich des Schwerpunktes des Schalenelektrons also unwesentlich vom Wert -1 ab. Somit liegt wegen (145) auch μ so nahe beim Wert 1, daß die wesentliche Voraussetzung (143) für die Gültigkeit der SCHRÖDINGER-Gleichungen für Atomschalenelektronen also erfüllt ist. Unsere Theorie liefert darüber hinaus den Grund, weshalb diese Gleichungen selbst für spinfreie Teilchen in der Atomkernphysik, wo Ungleichung (143) nicht mehr erfüllt ist, versagen müssen und gibt den Ψ-Eigenfunktionen die mikrophysikalische Bedeutung von unter gewissen vereinfachenden Annahmen berechneten Führungswellen der auf stationären Bahnen kreisenden Schalenelektronen.

Ist weiterhin wie in der Atomschalen-Wellenmechanik üblich angenommen, daß H eine Systemkonstante sei, kann man — wenn man will — für die in (146) eingeführte Größe γ die wellenmechanische Normierung

* Deshalb liefert die relativistisch korrekte SCHRÖDINGER-Gleichung (32) auch nur kleine, als Hyperfeinstruktur bekannte Termkorrekturen.

(86) wählen und findet so entsprechend (87) die sog. Persistenzbedingung der Wellenmechanik

$$\int \Psi \Psi^* \, dv_x = 1, \quad \text{falls } H = \text{const}. \tag{150}$$

Wir kommen auf sie im folgenden Abschnitt näher zu sprechen. Ebensogut, ja mit besserem Recht, hätte man aber die Individualnormierung (88) einführen können und würde dann diskrete Korpuskelbahnen in der Atomschale gewinnen*. Die der Relation (150) zugrunde liegende KAB-Normierung (83) verliert nämlich in der ein Eigenwertproblem und nicht ein Randwertproblem behandelnden Atomschalen-Wellenmechanik ganz ihren Sinn**. Denn selbst wenn das vom Atom eingefangene Elektron einer unter KAB-Bedingung strahlenden Quelle entstammt, wird durch den individuellen Einfangakt ein inkohärentes Fluoreszenzphoton produziert, dessen Führungswelle die Führungswelle des in einen stationären Endzustand gelangenden Elektrons so deformiert, daß die ursprüngliche KAB-Normierung völlig verlorengeht.

$\Psi \Psi^*$ ist nach einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung* nur das Amplitudenquadrat der Summe von zwei Teilführungswellen und gibt direkt kein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder Dichteverteilung eines Schalenelektrons. Bei wirklichen Randwertproblemen sieht es anders aus, wie der folgende Abschnitt zeigt.

V. Die quantenmechanische Strömungsdichte. Grenzen des wellenmechanischen Formalismus.

Gl. (79) lehrte bereits, daß die für Photonen vollgültige Kontinuitätsbedingung (131) für ruhmassebehaftete Teilchen nur im stationären (143a) und statischen ($p_e = 0$) Sonderfall vollgültig ist. Dennoch geht nach der neuen Theorie in allen anderen Fällen keine Energie verloren. Die Korpuskel tritt vielmehr energetisch in innigere Wechselwirkung mit dem sie umgebenden Führungswellenfeld $\varepsilon(x, t)$.

Für die Strömungsdichte $\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}_N$ eines unter KAB-Bedingungen (76), (83) stehenden Ensembles ruhmassebehafteter Teilchen erhält man aus den Grundgleichungen (13), (10) und (18) nach Multiplikation mit der Normierungskonstanten γ^2 und nach Division durch die Invariante m_0 unter Benutzung von (146)

$$\frac{\gamma^2 \varepsilon \varepsilon^* \underline{p}_N}{m_0} = \underline{j} = \frac{h}{4\pi i m_0} (\Psi^* \underline{\nabla} \Psi - \Psi \underline{\nabla} \Psi^*) - \frac{e}{m_0} \Psi \Psi^* \underline{\Phi}. \tag{151}$$

* Allerdings stellen die SCHRÖDINGERschen Eigenfunktionen nur die Summe aus zwei Teil-Führungswellen dar, die einzeln noch nicht berechnet sind. Vgl. HOSEMANN-BAGCHI (1955c).

** So schreibt SOMMERFELD (1951) auf S. 54: „Sicherlich kann die Wellenmechanik an der Tatsache nichts ändern, daß das Elektron eine auf kleinsten Raum konzentrierte Ladung ist."

$\underline{j}$ ist nichts anderes als die quantenmechanische Viererströmungsdichte und Ψ die zeitabhängige SCHRÖDINGERsche Wellenfunktion. Die Kontinuitätsbedingung (77) lautet wegen der für elektrodynamische Kraftfelder gültigen LORENTZ-Bedingung (78) allgemeingültig

$$\underline{\nabla}\,\underline{j} = -\frac{2|\Psi|e}{m_0}\,(\underline{\Phi}\,\underline{\nabla}|\Psi|). \tag{152}$$

$\underline{j}$ ist also dann und nur dann divergenzfrei, wenn $\underline{\Phi}$ pseudoorthogonal steht zu $\underline{\nabla}|\Psi|$. Dies ist entweder beim Fehlen äußerer Kraftfelder, d.h. $\underline{\Phi} = 0$ der Fall oder wenn es ein Inertialsystem gibt, in dem

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \Phi \operatorname{grad} a = 0 \quad \text{für alle } x \text{ und } t \tag{153}$$

oder wenn es ein Inertialsystem gibt, in dem

$$\Phi_0 = \operatorname{grad}|\Psi| = 0 \quad \text{für alle } x \text{ und } t.$$

Der letzte Fall ist uninteressant, der durch (153) aber für die Atomschalenphysik hochbedeutsam, da er sich mit eingespielten Führungswellen in rein statischen Kraftfeldern befaßt [siehe auch (143b)].

Bei einem Meßprozeß registriert man nur die Anwesenheit von Korpuskeln und die von ihnen auf das Meßorgan übertragenen Werte oder Teilwerte des Korpuskelimpulses p_N und der Korpuskelenergie E_N [vgl. hierzu die auch für ruhmassebehaftete Korpuskeln gültige Definition (116)]. Legt man nun wieder Weltröhrchen mit zum $\underline{p}_N$-Feld parallelen Wänden um die mit konstanter Anfangsdichtebelegung (KAB) von einer Randfläche startenden Korpuskeln, so ist höchstens im Sonderfall (153) $\Psi\Psi^*$ ein Maß für die Intensität J der Strahlung innerhalb des Ensembles. Nur in diesem Fall gilt die Kontinuitätsbedingung (132) für die Packungsdichte ϱ der Korpuskeln. Nur dann folgt aus (132) unter Benutzung des Wellenfeldausdruckes (47) für die Korpuskelgeschwindigkeit v

$$J = \text{const}\,\Psi\Psi^*\,|v|\,E_N = \text{const}\,|\operatorname{grad} W - e\Phi|\,\Psi\Psi^* \tag{154}$$

[falls KAB-Ensemble in Sonderfall (153)].

Beim Fehlen äußerer Kraftfelder geht (154) in die schon in (140) abgeleitete einfachere Form über. Die bekannten elektronenoptischen Beugungsversuche weisen vor dem Auffangschirm so schwache Kraftfelder auf, daß in erster Näherung J proportional ist $\Psi\Psi^*$.

Definiert man dagegen $\underline{j}'$ mittels

$$\underline{j}' = \gamma^2\,\varepsilon\,\varepsilon^*\,\underline{p}, \tag{155}$$

so folgt aus (21) allgemeingültig die Kontinuitätsbedingung

$$\underline{\nabla}\,\underline{j}' = 0 \tag{156}$$

und bei Benutzung der KAB-Normierung (83) allgemeingültig

$$\int \Psi' \Psi'^* \, dv_x = N = \text{const für alle } t. \tag{157}$$

Aber weder ist nun $\Psi' \Psi'^*$ selbst für KAB-Ensembles ein Maß für die Korpuskeldichte noch für die Strahlungsintensität bei einem quantenphysikalischen Großzahlversuch.

Die Ungültigkeit der Divergenzfreiheit von $\mathfrak{j}$ außerhalb des Sonderfalles (153) ist im Lichte der neuen Theorie durchaus kein Symptom dafür, daß „Teilchen" oder Teile von ihnen verlorengehen oder zerstört werden. Sie besagt lediglich, daß in derartigen Fällen eine intensivere energetische Wechselwirkung zwischen der Energie der Korpuskel und derjenigen ihres Führungsfeldes stattfindet. (156) garantiert lediglich, daß bei diesem mikrophysikalischen Energieaustausch nirgendwo Energie verlorengeht.

VI. Kernphysik als nichtlineares Problem.

In engerer Nachbarschaft um die Atomkerne gilt nicht mehr für die Führungswellen ruhmassebehafteter Korpuskeln die Ungleichung (143). Deshalb verlieren die gewöhnlichen SCHRÖDINGERschen Wellengleichungen (33), (34a) dort ihre Gültigkeit. Die SCHRÖDINGER-GORDONsche Gl. (40) aber gilt dort nur für spezielle Wellenfelder (33b) und die von SOMMERFELD benutzte Wellengleichung (32) nur für stationäre Wellenfelder, mit denen man es aber beim Quantenstoß sicher nicht zu tun haben wird. Man muß dann für spinfreie Teilchen auf die allgemeine Wellengleichung (26) zurückgreifen. Diese aber trägt nichtlinearen Charakter.

Diskutieren wir zunächst, in welchen Entfernungen von einem Atomkernzentrum die Ungleichung (143) merklich ungültig wird:

Damit die durch (46) oder (116) definierte Korpuskelenergie E_N im strahlenoptischen Sonderfall — für eine Näherungsrechnung genügt zunächst die Betrachtung des Sonderfalles $\Box a = 0$ — auf den doppelten Wert der Ruhmassenenergie $m_0 c^2$ ansteigt, muß sich ein aus dem unendlich Fernen mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit ankommendes Elektron dem Atomkern mit der Ordnungszahl Z nähern bis auf eine Entfernung r, die gegeben ist durch $(e^2 Z)/r = m_0 c^2$. Also folgt

$$r/Z = 2{,}5 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}; \quad \frac{1}{c}\,|v_{\text{end}}| \sim \frac{\sqrt{3}}{2}. \tag{158}$$

Nun ist k nicht mehr nahe bei 1. Schätzen wir auch die Größe des durch (143) definierten Massenfaktors μ ab:

Hierzu beachten wir, daß die in (148) definierte Länge ϱ_a ein Maß ist für den Krümmungsradius der als Funktion von r aufgetragenen

Amplitude $a(r)$ der Eigenfunktionen. In stationären Wellenfeldern folgt also aus (147) und (148)

$$\mu = \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{\varrho_a m_0 c}\right)^2}. \tag{159}$$

Sicher hängt ϱ_a von der Potentialverteilung im Atomkern ab und ist ein Maß für den Durchmesser des Kernes. Damit sich auch μ merklich vom Wert 1 unterscheidet, muß ϱ_a deshalb von der Größenordnung sein

$$\varrho_a \sim \frac{\hbar}{m_0 c}. \tag{160}$$

Für Elektronen ist dies nichts anderes als die COMPTON-Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}024$ Å, die für Röntgenstrahlen ja ein Maß ist für den Wirkungsquerschnitt des Elektrons. Für Protonen usf. erreicht (160) die Größe

$$\frac{h}{m_0 c} \sim 1{,}3 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} \quad (\text{für Protonen}). \tag{161}$$

Also erkennt man durch Vergleich von (161) und (158), daß in Kernnähe, d.h.: in Entfernungen von der Größenordnung 10^{-13} cm weder $|k-1| \ll 1$ noch $|\mu - 1| \ll 1$ ist, somit mit Sicherheit dort (143) nicht mehr gilt:

$$\frac{|M - m_0|}{m_0} \ll 1 \quad \text{nur für} \quad r > 10^{-13}\,\text{cm}. \tag{162}$$

Untersuchen wir nun die durch (26) definierte allgemeine Wellengleichung, auf die man notgedrungen zurückgreifen muß, wenn man die Beugungsphänomene der Führungswellen in Kernnähe berechnen will. Diese lautet ausgeschrieben nach Substitution von (18):

$$\Box\,\varepsilon - \frac{i}{\hbar}\left(\underline{\nabla}\,\varepsilon - e^{+\frac{2iW}{\hbar}}\,\underline{\nabla}\,\varepsilon^*, \underline{p}_e\right) - \frac{1}{\hbar^2}\left((m_0 c)^2 + \underline{p}_e^2\right)\varepsilon = 0. \tag{163}$$

Durch das Phasenglied $\exp(+2iW/\hbar)$ trägt sie nichtlinearen Charakter und entartet nur bei speziellen Wellenfeldern (33b) in die lineare SCHRÖDINGER-GORDONsche Wellengleichung (40):

$$\Box\,\varepsilon + \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{2\hbar}{i}\,\underline{p}_e\,\underline{\nabla}\varepsilon - \underline{p}_e^2\,\varepsilon - (m_0 c)^2\,\varepsilon\right] = 0, \quad \text{falls} \quad \underline{p}_e\,\underline{\nabla}\,a = 0. \tag{40}$$

Bei statischen Kraftfeldern $U \neq 0$ kann (40) also in keinem Falle einer Zeitabhängigkeit der Amplitude a der Führungswelle Rechnung tragen *,

* Für den Spezialfall $p_e = 0$ entartet (40) in eine von DE BROGLIE (1927) gegebene Form

$$\Box\,\varepsilon - \frac{2i}{\hbar}\frac{U}{c^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} - \frac{1}{\hbar^2}\left[(m_0 c)^2 - \left(\frac{U}{c}\right)^2\right]\varepsilon = 0,$$

die den trügerischen Eindruck erweckt, als beherrsche sie auch nichtstationäre Vorgänge [bei DE BROGLIE steht versehentlich U/c statt (U/c^2)].

gilt aber für stationäre Führungswellen durchaus auch in Kernnähe. Dahingegen hat man sich bei nichtstationären Vorgängen in Kernnähe nach der neuen Theorie notwendigerweise der Gl. (163) zu bedienen, die in ε nichtlinear und komplex ist.

Ihren nichtlinearen Charakter erkennt man noch besser, wenn man (163) mit ε^* erweitert

$$\varepsilon^* \Box \varepsilon - \frac{i}{\hbar} (\varepsilon^* \underline{\nabla} \varepsilon - \varepsilon \underline{\nabla} \varepsilon^*, \underline{p}_e) - \frac{1}{\hbar^2} \left((m_0 c)^2 + \underline{p}_e^2\right) \varepsilon \varepsilon^* = 0 . \tag{164}$$

Substituiert man (22), so geht sie in die hochsymmetrische Form (26a) über

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon^* \Box \varepsilon + \varepsilon \Box \varepsilon^* - \frac{2i}{\hbar} (\varepsilon^* \underline{\nabla} \varepsilon - \varepsilon \underline{\nabla} \varepsilon^*, \underline{p}_e) - \\ - \frac{2}{\hbar^2} \left((m_0 c)^2 + \underline{p}_e^2\right) \varepsilon \varepsilon^* = 0 . \end{aligned}\right\} \tag{165}$$

Sie ist also identisch mit der zu ihr konjugiert komplexen Differentialgleichung. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß nur $\varepsilon \varepsilon^*$ bzw. $\varepsilon \varepsilon^* \underline{p}$, nicht aber ε eine mikrophysikalische Realität darstellt und daß die skalare Wellengröße ε ein willkürlicher Ansatz unserer Theorie ist.

Zusammenfassend stellen wir also folgendes fest: Nach der neuen Theorie ist jedes Quant, ob Photon oder mit Ruhmasse behaftete Partikel aus einer Korpuskel und einer diese umflutenden ε-Führungswelle mit einer Amplitude a aufgebaut. Für $\Box a = 0$ liegt der strahlenoptische Sonderfall bzw. derjenige der klassischen Mechanik vor. Der Beugungsfall ist durch $\Box a \neq 0$ definiert und für Photonen bekannt als FRESNELsche Beugung. In genügend großer Entfernung von den Beugungszentren geht sie über in die FRAUNHOFERsche Beugung $\Box a \cong 0$. Nur hier ist die Ruhmasse M_0 konstant und es fehlt eine Energieabgabe oder Aufnahme der Korpuskel an oder aus ihrem Führungswellenfeld.

Bei ruhmassebehafteten Partikeln unterscheidet man außerdem noch den Spezialfall $|\Box a| \ll a (m_0 c/\hbar)^2$ der Atomschalenphysik und den Fall $|\Box a| \gtrsim a (m_0 c/\hbar)^2$ der Kernphysik. Im ersteren Fall sind die nichtrelativistischen SCHRÖDINGERschen Wellengleichungen oftmals erste gute Näherungen für spinfreie Partikel und M_0 ist praktisch konstant. Im letzteren Fall ist die SCHRÖDINGER-GORDONsche Wellengleichung für spezielle Wellenfelder $\underline{p}_e \underline{\nabla} a = 0$ vollgültig, für alle anderen Wellenfelder durch die allgemeine Wellengleichung (26) zu ersetzen, die in Kernnähe nichtlinearen Charakter hat. Für $r \gtrsim 10^{13}$ cm nimmt das Führungswellenfeld auf Kosten der Ruhmassenenergie der Korpuskel Energie auf oder gibt sie der Korpuskel zurück, wobei mikrophysikalisch aber in keinem Fall das Energieprinzip verletzt wird.

Die HEISENBERGsche Unschärferelation läßt sich aus den vier Prinzipien der neuen Theorie gleichfalls deduzieren und gibt Auskunft

über gewisse Eigenschaften der Führungswelle einer Korpuskel. Man kann sie auch auf ein Ensemble von Teilchen anwenden, das unter gewissen kontrollierten Anfangsbedingungen (KAB) steht. Dann gibt sie Auskunft über gewisse experimentell beobachtbare Parameter des entsprechenden quantenphysikalischen Großzahlversuches. Sie im heute meist gebrauchten Sinn als Unbestimmtheit der Eigenschaften eines einzelnen Quants auszulegen widerspricht der neuen Theorie, der zufolge jede Korpuskel aus Randwerten ihres Führungswellenfeldes stets wohldeterminiert ist.

VII. Experimentelle Prüfung der neuen Theorie.

Die in den drei vorangegangenen Untersuchungen aus vier klassischen Prinzipien deduzierte Theorie steht in den besprochenen Entartungsfällen in nichts in Widerspruch mit der durch die klassische Mechanik, Lichtoptik und Wellenmechanik gesicherten experimentellen Erfahrung. Zu ihrer Prüfung gibt es eine Reihe von — allerdings etwas diffizilen — Experimenten, von denen die folgenden erwähnt werden sollen:

1. Die durch (59) definierte, in dem durch (53) definierten FRESNELschen Gebiet auftretende Beugungskraft, für Photonen durch (118) gegeben, setzt in diesem Gebiet die Geschwindigkeit der Photonenkorpuskeln unter den Wert der Lichtgeschwindigkeit herab. Messungen von Lichtsignalgeschwindigkeiten müßten dies beweisen.

2. Die durch (140) gegebene Lichtintensität weicht im FRESNELschen Gebiet vom Quadrat der berechenbaren Lichterregung ab. Dies läßt sich durch photographische Aufnahmen prüfen.

3. Die durch (123) und (127) gegebene Energie der Photonenkorpuskeln und Frequenz ihrer Wellenfelder weicht für nicht streng monochromatische Strahlung im FRESNELschen Gebiet von derjenigen im FRAUNHOFERschen Gebiet ab. Der Effekt wird mit abnehmender Kohärenzlänge der Photonen größer. Mit stark frequenzempfindlichen Detektoren müßte der Effekt gefunden werden können.

4. Die Elektronenbeugung im kraftfeldfreien Raum weist gleichfalls alle genannten Effekte 1. bis 3. — allerdings in weit geringerem Maße — auf.

5. Für Elektronenbeugungsversuche in stärkeren magnetostatischen und schnell wechselnden elektrostatischen Kraftfeldern ist selbst im FRAUNHOFERschen Gebiet die Intensität nicht proportional zu dem errechenbaren $\Psi\Psi^*$ [siehe (154)]. Dies müßte sich photographisch nachweisen lassen. Insbesondere ist die DE BROGLIE Wellenlänge gegeben durch $\lambda = h/|p_N + e\Phi|$, wobei Φ das elektrodynamische Dreierpotential ist.

6. Die quantenmechanische Strömungsdichte ist entsprechend (152) bei Anwesenheit starker inhomogener Magnetfelder nicht quellenfrei. Dies müßte sich photographisch durch Variation der Stellung der Photoplatte beweisen lassen.

7. Das Amplitudenquadrat $\Psi\Psi^*$ der SCHRÖDINGERschen Wellenfunktion ist im Atom kein direktes Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Schalenelektrons. Dies müßte sich durch exakte FOURIER-Synthese von geeigneten Röntgenbeugungsaufnahmen vorzugsweise an Gasen prüfen lassen.

8. Die HEISENBERGsche Unschärferelation ist entsprechend (110) und (142) für Photonen im FRESNELschen Gebiet, für ruhmassebehaftete Korpuskeln entsprechend (113) auch im FRAUNHOFERschen Gebiet bei Anwesenheit sehr inhomogener elektrodynamischer Potentiale korrekturbedürftig. Entsprechende Beugungsversuche müßten dies beweisen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Professor M. v. LAUE für viele anregende Diskussionen unseren herzlichen Dank aussprechen, Herrn Professor L. DE BROGLIE und Herrn Professor S. N. BOSE für einige wertvolle Hinweise danken und eines Briefes von Professor A. EINSTEIN vom 9. 8. 54 gedenken, der uns ermutigte, die Arbeit zu vollenden. Im Schlußsatz schrieb er:

„Allmählich wird es allen klar werden, daß die gegenwärtige Quantentheorie nur als Ensemble-Beschreibung aufgefaßt werden kann, wenn man offenbare Absurditäten vermeiden will. Ob man eine Individualbeschreibung suchen muß oder nicht kann schließlich nur der Erfolg entscheiden."

Literatur.

BROGLIE, L. DE: J. Phys. Radium, Ser. VI **225** (1927). — BURKHARDT, H.: Experimentelle Untersuchung der FRESNELschen Beugungserscheinungen am Spalt. Bayr. Akad. Wiss., N.F. **1954**, H. 64. — EINSTEIN, A.: Ann. Phys. **17**, 132 (1905a); **20**, 199 (1905b). — FERMI, E.: Elementary Particles. Oxford Univ. Press 1951. — FÖRSTERLING, K.: Lehrbuch der Optik. 1928. — HEISENBERG, W.: Z. Physik **43**, 172 (1927). — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Z. Physik **139**, 1 (1954); **142**, 334 (1955a); **142**, 347 (1955b); noch nicht veröffentlicht (c). — LANDE, A.: Optik, Mechanik, Wellenmechanik. In Handbuch der Physik, Bd. XX. 1928. — SOMMERFELD, A.: Optik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1950. — Atombau und Spektrallinien, Bd. II. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951.

Professor Dr. R. HOSEMANN,

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 380—386 (1955).

Aus der Osram-Studiengesellschaft Berlin.

Der Einfluß der Kristallstruktur auf die Lumineszenz des Calciumsilikates (Mn, Pb).

Von

H. Lange und G. Kressin.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Juli 1955.)

Das Calciumsilikat (Mn, Pb) lumineszieren unter UV-Anregung nur dann orange, wenn es in der Tieftemperaturform, dem Wollastonit, vorliegt. Die Hochtemperaturform, der Pseudowollastonit, emittiert nur unter Kathodenstrahlerregung und sendet dabei ein grünes Spektrum (~540 nm) aus. Entstehen bei der Präparation Wollastonit und Pseudowollastonit nebeneinander, so wird das Mangan in den Wollastonit gedrängt und erzeugt dort eine höhere Mangankonzentration und damit eine Rotverschiebung des Emissionsschwerpunktes.

Die charakteristische Zweibandenemission des Aktivators Mangan im Calciumsilikat (Mn, Pb) ist in zwei kürzlich erschienenen Arbeiten [*3*], [*5*] eingehend untersucht worden. Durch eine Separation der Banden war es möglich, ihr Nachleuchten sowie ihr Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Aktivatorkonzentration zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung der Untersuchungen über das Calciumsilikat (Mn, Pb) dar und befaßt sich mit dem Einfluß des Pseudowollastonits auf die Lumineszenz.

Bei der Herstellung der Calciumsilikate beobachteten wir, daß die Farbe der Lumineszenz mit zunehmender Herstellungstemperatur nach Rot verschoben wird. Besonders ausgeprägt zeigte sich die Verschiebung an Präparaten mit kleinem Mangangehalt, wo in extremen Fällen der Emissionsschwerpunkt um 60 nm verschoben wird. Dieses Verhalten ließ sich nicht mit Hilfe des bisher vorliegenden Tatsachenmaterials über das Calciumsilikat (Mn, Pb) deuten und veranlaßte uns deshalb, den Effekt eingehender zu studieren.

Wir gingen von einem mit 0,010 mol MnO aktivierten Präparat aus und glühten es bei 1000, 1150 und 1250° C in einer Wasserdampfatmosphäre. Die Spektren dieser Stoffe sind in Fig. 1 dargestellt und zeigen eine beträchtliche Verschiebung des Emissionsschwerpunktes von 560 nm nach 620 nm. Je höher man jedoch ein Präparat aktiviert, um so weniger läßt sich das Spektrum durch die Herstellungstemperatur beeinflussen. So zeigt ein mit 0,045 mol MnO aktiviertes Calciumsilikat (Fig. 2) eine verhältnismäßig geringe Verschiebung. Oberhalb 0,080 mol MnO beobachtet man keine Rotverschiebung mehr.

Da sich die Calciumsilikat-Spektren unter Kathodenstrahlerregung ähnlich verhalten wie unter UV-Anregung [4], erwarteten wir auch für

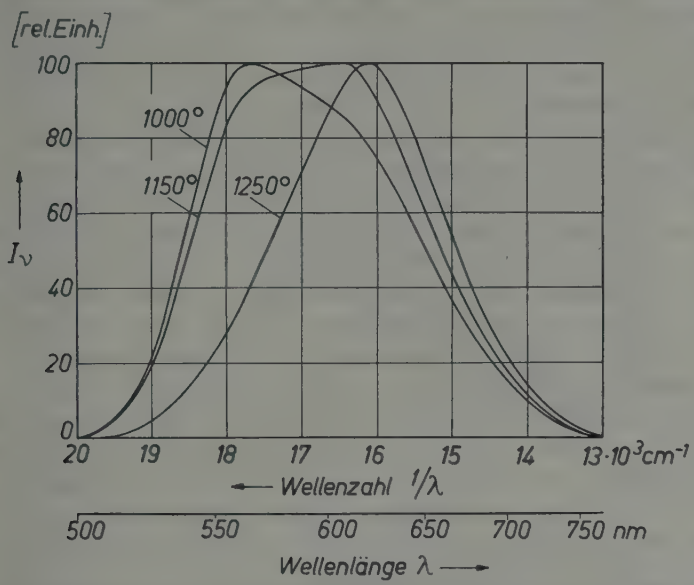


Fig. 1. Rotverschiebung durch die Herstellungstemperatur bei niedrigem Mangangehalt (0,010 mol MnO).

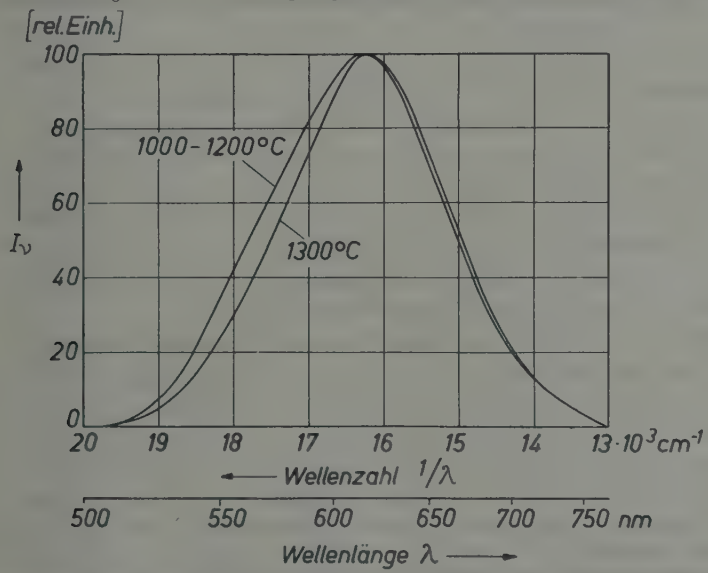


Fig. 2. Rotverschiebung durch die Herstellungstemperatur bei hohem Mangangehalt (0,045 mol MnO).

diesen Fall denselben Effekt. Überraschenderweise wird hier jedoch die orange-rote Lumineszenz durch eine grüne Emission überdeckt, deren

Emissionsschwerpunkt bei etwa 540 nm liegt. Eine neue grüne Bande, wie sie hier offenbar vorliegt, ist von uns bereits früher als sehr kurz abklingende Komponente im Nachleuchten des UV-erregten Calciumsilikates (Mn, Pb) gefunden worden [*3*]. Auch beim Cadmiumborat (Mn) [*2*] wurde eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht. Dort ließ sich die grüne Lumineszenz der Phase $1\ CdO \cdot 2\ B_2O_3 : Mn$ nur unter Kathodenstrahlen erregen, während diese Bande unter UV nur bei tiefer Temperatur an Hand des Nachleuchtens identifiziert werden konnte. Um zu prüfen, ob in unseren Präparaten ebenfalls eine zweite Phase auftritt, ließen wir von den fraglichen Substanzen Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen. Diese zeigten in der Tat neben dem Wollastonit einen starken Anteil an Pseudowollastonit, der Hochtemperaturform des Calciumsilikates. Unsere ersten Beobachtungen besagen also, daß die Rotverschiebung mit der Pseudowollastonitbildung parallel läuft.

Es mußte nun entschieden werden, ob die Bildung von Pseudowollastonit eine notwendige Voraussetzung für die Rotverschiebung ist oder ob der Effekt allein durch eine Erhöhung der Temperatur erzeugt werden kann. Um die Umwandlungstemperatur in den Pseudowollastonit zu erhöhen, setzten wir den Präparaten kleine Mengen MgO zu. Somit konnten wir die Glühtemperatur erhöhen, ohne daß Pseudowollastonit entstand. Die so behandelten Calciumsilikate zeigten weder eine Rotverschiebung noch die grüne Kathodolumineszenz. Den umgekehrten Effekt, eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, erreichten wir durch den Zusatz von SrO. Bei diesen Stoffen zeigte sich nun die Rotverschiebung bereits bei einer Herstellungstemperatur von 1150° C und ebenso die Grünemission unter Kathodenstrahlerregung. Wie ein Vergleich der Fig. 3 und 4 zeigt, hängt auch hier die Größe der Verschiebung vom Mangangehalt ab. Zusätze von BaO beeinflußten die spektrale Energieverteilung der Lumineszenz nicht, sondern setzten nur die Intensität herab. Diese Versuche sind also eine weitere Bestätigung dafür, daß die Bildung von Pseudowollastonit und die Rotverschiebung in einem engen Zusammenhang stehen.

Einen weiteren entscheidenden Fortschritt konnten wir dadurch erzielen, daß wir den Pseudowollastonit aus den Präparaten entfernten. Nach einer Bemerkung von E. Thilo [*6*] wird nämlich der Pseudowollastonit von verdünnten Säuren ($p_H \sim 3$—4) im Gegensatz zum Wollastonit leicht zersetzt. Wir behandelten daher die Präparate mit 2 n-Essigsäure und ließen von dem nicht gelösten Teil der Substanzen Röntgenspektren anfertigen. In allen Fällen wurden kaum noch Spuren von Pseudowollastonit gefunden. Ebenso verschwand die grüne Kathodolumineszenz (sowie der Teil der violetten Bleilumineszenz, dessen Erregungsmaximum bei 230 nm liegt). Die relative spektrale Energieverteilung der orange-roten Lumineszenz dagegen bleibt vollständig

erhalten und ihre Intensität nimmt sogar noch zu, da die unter UV nichtleuchtende Phase des Pseudowollastonits herausgelöst wurde. Die

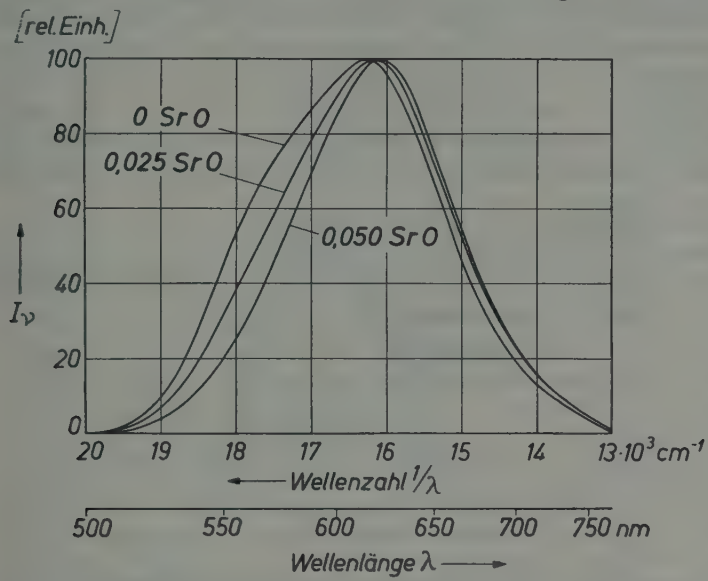


Fig. 3. Rotverschiebung durch SrO-Zusatz bei niedrigem Mangangehalt (0,022 mol MnO).

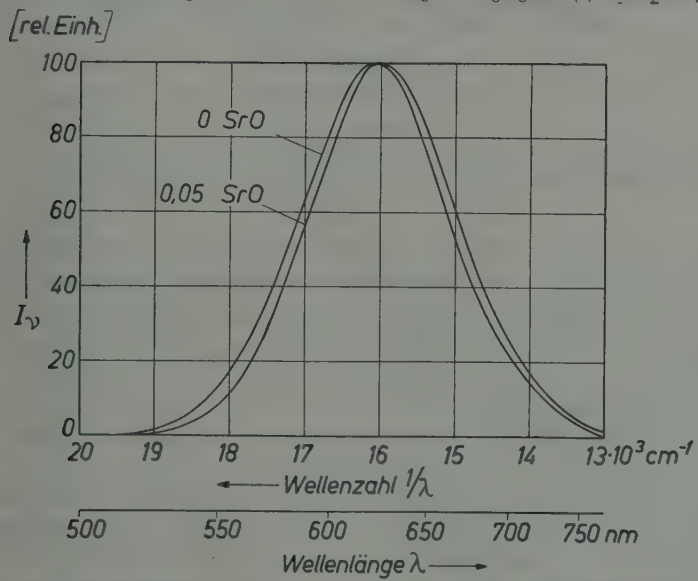


Fig. 4. Rotverschiebung durch SrO-Zusatz bei hohem Mangangehalt (0,080 mol MnO).

Rotverschiebung bleibt damit erhalten, selbst wenn der Pseudowollastonit nicht mehr vorhanden ist. Wir haben es nun mit dem reinen

Wollastonit zu tun. Eine Analyse dieser mit Essigsäure versetzten Präparate ergab überraschenderweise für das Verhältnis CaO:MnO stark abweichende Werte von dem bei der Herstellung benutzten Ansatz. Beispielsweise wurde bei einem Präparat mit 1,0 CaO · 0,022 MnO · 0,050 SrO · 0,005 PbO · 1,085 SiO_2 nach dem Herauslösen des Pseudowollastonits ein Verhältnis von 1,0 CaO:0,057 MnO gefunden. Wie Fig. 5 zeigt, entspricht das Spektrum dieses Präparates (in der Figur durch die Meßpunkte gekennzeichnet) gerade einem Calciumsilikat mit einer Mangan-

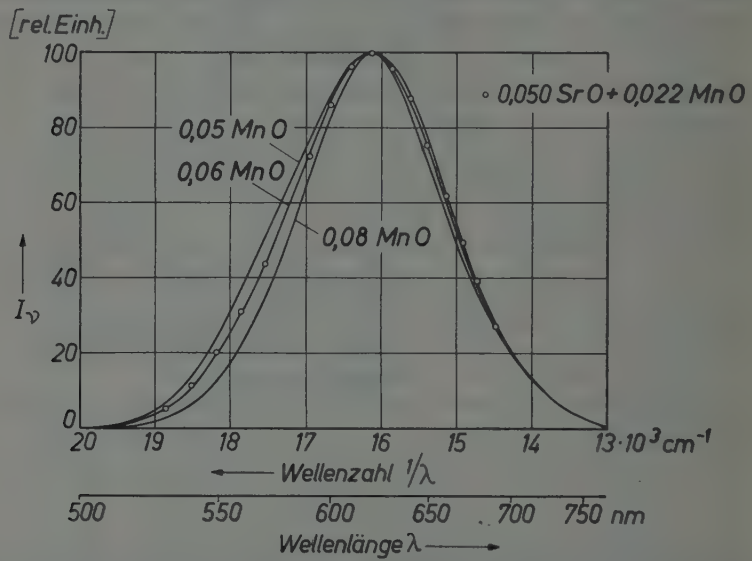


Fig. 5. Bestimmung des Mangangehaltes aus dem Lumineszenzspektrum. Ausgezogene Kurven: Lumineszenzspektren reiner Wollastonit-Präparate. Meßpunkte: Lumineszenzspektrum eines Calcium-Strontium-Silikates (Mn, Pb).

konzentration von etwa 0,060 mol MnO, das unter reinen Wollastonitbedingungen hergestellt worden ist. Auch bei den anderen Präparaten zeigte sich ausnahmslos, daß die Farbe der Lumineszenz durch das Verhältnis CaO:MnO in den mit Essigsäure versetzten Präparaten eindeutig gekennzeichnet wird. Es wird also durch die Strukturumwandlung eine Konzentrationserhöhung des Aktivators Mangan im Wollastonit hervorgerufen. Zur Bestimmung dieser neuen, höheren Konzentration kann sowohl die Analyse des mit Essigsäure behandelten Präparates herangezogen werden, als auch das Lumineszenzspektrum selbst. Bei niedriger Mangankonzentration läßt sich der Mangangehalt aus dem Spektrum mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ ablesen; mit zunehmender Konzentration nimmt die Genauigkeit ab.

Die Tabelle 1 gestattet einen Vergleich zwischen den aus der Analyse und den aus der Lumineszenz gewonnenen Werten. Wie die letzten beiden

Tabelle 1.

Herstellungs-temperatur in °C	SrO-Zusatz	Anteil an Pseudo-wollastonit in %	CaO:MnO bei der Herstellung (analytisch)	CaO:MnO im reinen Wollastonit (analytisch)	CaO:MnO aus der Lumineszenz
1250	—	~91	1:0,010	1:0,062	1:0,060
1300	—	~30	1:0,045	1:0,061	1:0,060
1180	—	~32	1:0,022	1:0,030	1:0,030
1180	0,05	~64	1:0,022	1:0,057	1:0,060
1180	0,05	~40	1:0,080	1:0,132	1:0,130

Spalten der Tabelle 1 zeigen, besteht zwischen der Mangankonzentration und den Spektren ein eindeutiger Zusammenhang. Der experimentelle Befund unserer Untersuchungen besagt also, daß die Farbe der Lumineszenz allein durch die Mangankonzentration im reinen Wollastonit bestimmt wird. Um diese Konzentration analytisch zu ermitteln, hat man aus den fertig geglühten Substanzen den Pseudowollastonit durch Essigsäure zu entfernen und den Mangangehalt im Rückstand zu bestimmen.

Zur Deutung unserer Beobachtungen ziehen wir die Kristallstruktur des Calcium- und Mangansilikates heran. Das Calciummetasilikat kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen, dem Wollastonit ($<1180°$ C) und dem Pseudowollastonit ($>1180°$ C). Im kristallinen Aufbau besteht zwischen diesen beiden Phasen ein beträchtlicher Unterschied. Während der Wollastonit (β-Form) nach Untersuchungen von M. Barnick [*1*] triklin ist und ein ringförmiges Anion besitzt, sind beim Pseudowollastonit (α-Form) die SiO_4-Tetraeder zu Ketten angeordnet (E. Thilo [*6*]). Die Umwandlungstemperatur von Wollastonit in den Pseudowollastonit, die beim reinen Calciumsilikat bei 1180° C liegt, kann durch den Zusatz anderer zweiwertiger Kationen verändert werden. Dabei kommt es darauf an, in welchem Maße zwischen den Silikaten dieser Kationen und dem Wollastonit bzw. Pseudowollastonit eine Mischkristallbildung möglich ist. So nimmt der Pseudowollastonit z. B. weniger $MgSiO_3$ auf als der Wollastonit, so daß Zusätze von MgO zum Calciumsilikat die Umwandlungstemperatur in den Pseudowollastonit heraufsetzen. Ähnlich verhält sich auch das Manganmetasilikat, das in der Natur als Rhodonit vorkommt und mit dem Wollastonit isomorph ist. Im Gegensatz dazu kristallisiert das Strontiumsilikat in der Pseudowollastonitform, so daß SrO-Zusätze die Umwandlungstemperatur in den Pseudowollastonit erniedrigen und damit seine Bildung begünstigen.

Die Tatsache, daß das Manganmetasilikat mit dem β-$CaSiO_3$ isomorph ist und nach einer Arbeit von E. Voos [*7*] mit dem Wollastonit eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, ruft neben der Veränderung der Umwandlungstemperatur noch einen zweiten Effekt hervor. Der Pseudowollastonit nimmt nämlich infolge des großen Strukturunterschiedes zwischen Pseudowollastonit und Rhodonit nur kleine Mangan-

mengen auf. Präpariert man nun ein Calciumsilikat (Mn, Pb) so, daß neben Wollastonit auch Pseudowollastonit entsteht, so verbleibt im Pseudowollastonit nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Mangans, während der größte Teil in den restlichen Wollastonit eingebaut wird und dort eine höhere Mangankonzentration erzeugt. Dies ruft dann die von uns beobachtete Rotverschiebung hervor.

Literatur.

[1] BARNICK, M.: Strukturber. **4**, 71, 207 (1936). — [2] DZIERGWA, H.: Z. Physik **135**, 283 (1953). — [3] DZIERGWA, H., u. H. LANGE: Z. Physik **140**, 359 (1955). — [4] FONDA, G. R., and H. C. FROELICH: Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, p. 385. New York: J. Wiley & Sons 1948. — [5] LANGE, H.: Z. Physik **139**, 346 (1954). — [6] THILO, E.: Angew. Chem. **63**, 201 (1951). — [7] VOOS, E.: Z. anorg. Chem. **222**, 201 (1935).

Dr. HORST LANGE und Dr. GEORG KRESSIN, Berlin NW 87,
Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 387–395 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin.

Zur Frage der Endlichkeit des Weltalls.

Von

KURT JUST.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Juli 1955.)

Für die EINSTEINsche Kosmologie und für das in [*7*] aufgestellte Weltmodell der erweiterten Gravitationstheorie von JORDAN und LUDWIG [*4*] werden vier Methoden zur Bestimmung der Raumstruktur besprochen. Diese ermöglichen bisher nicht einmal die Lösung des qualitativen Problems (Entscheidung zwischen einem geschlossenen, euklidischen oder hyperbolischen Raum), können also erst recht nicht das quantitative Problem lösen (Bestimmung des heutigen Weltradius). Die erste Methode scheitert an der zu schlechten Kenntnis der Materiedichte, die zweite erfordert zu viel theoretische Hypothesen und die dritte ist praktisch noch undurchführbar. Am aussichtsreichsten erscheint die vierte, von ZWICKY [*10*] begründete Methode einer Statistik der Nebelhaufen; doch würde auch diese neben vermehrten Beobachtungen noch ein tiefere Durchdringung ihrer theoretischen Grundlagen erfordern. Falls der fragliche Weltradius in der Größenordnung des Weltalters liegt, könnten einige dieser Schwierigkeiten vielleicht einmal überwunden werden. Daneben jedoch gibt es die Möglichkeit, daß der Weltradius weitaus größer sein könnte als das Weltalter. In diesem Falle wäre es zweifelhaft, ob man jemals zu einer qualitativen oder gar quantitativen Lösung des Raumproblems gelangen kann.

Kosmologische Ansätze und wichtige Erfahrungswerte.

Die Kosmologie betrachtet im allgemeinen statt des tatsächlichen Weltalls mit seinen in „Spiralnebeln" vereinigten Sternen und Dunkelmassen ein stark *vereinfachtes Modell.* In diesem ist die Materie homogen verteilt mit der nur vom Weltalter t abhängigen Dichte ε; und daher darf man auch die EINSTEINsche Metrik als *räumlich homogen* ansetzen:

$$ds^2 = \varrho^2 \, d\Sigma_\pm^2 - dt^2 \quad \text{mit} \quad \varrho = \varrho(t) \tag{1}$$

und

$$d\Sigma_\pm^2 = dx^2 + \frac{\sin^2 x}{\mathfrak{Sin}^2 x} (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta \, d\varphi^2). \tag{2}$$

Hierin ist $d\Sigma_+$ die Metrik der dreidimensionalen „Einheitskugel" positiver Krümmung, also eines *geschlossenen* Raumes vom Gesamtvolumen $2\pi^2$, während $d\Sigma_-$ einen *„hyperbolischen"*, also unendlichen großen Raum von konstanter negativer Krümmung bezeichnet. Durch Grenzübergang zu unendlich großem Weltradius ϱ erhalten wir aus beiden Fällen den *euklidischen*, also ebenfalls unendlichen Raum.

Die Voraussetzung, daß (1) wenigstens in nullter Näherung als Modell des Weltalls brauchbar sei, bezeichnet man als „kosmologisches Homogenitätspostulat". Dieses gilt nach heutiger Kenntnis [*10*] erst für solche Probleme, bei denen man nicht

nur über kleinere Gruppen von Spiralnebeln, sondern über viele *Haufen* solcher Nebel mitteln darf. Es enthält aber die bisher nicht ernsthaft bezweifelte Annahme, daß es keine noch weitergehende Hierarchie im Weltraum gibt (keine aus Nebelhaufen gebildeten „Superhaufen"). Der einfache Ansatz (1) ist bekanntlich nur dann mit den Feldgleichungen der EINSTEINschen und anderer Gravitationstheorien verträglich, wenn die *Materie* nicht nur das Homogenitätspostulat erfüllt, sondern auch *im Koordinatensystem ruht*. Deshalb wird die beobachtbare *Expansion* des Weltalls durch die zeitliche Änderung des Weltradius ϱ beschrieben; und aus demselben Grunde konnten wir eine *absolute Zeitskala* des Kosmos definieren (der Faktor bei dt^2 hängt auf jeden Fall nur von der Zeit t ab, läßt sich also durch einfache Transformation zu einer negativen Konstanten machen).

Vernachlässigt man ferner den Druck der Materie gegen ihre Dichte, so liefert (1) nach der ursprünglichen Form der EINSTEINschen Theorie in bekannter Weise (s. etwa JORDAN [*4*] S. 101):

$$\dot{\varrho}^2 = \tfrac{1}{3}\,\varepsilon\,\varkappa\,\varrho^2 \mp 1\,. \tag{3}$$

Dabei ist $\dot{\varrho}$ die Ableitung des Weltradius nach dem Weltalter, ε die mittlere Materiedichte im Weltall und $\varkappa$ die EINSTEINsche Gravitationszahl. Deren heutiger Wert $\varkappa_0$ ist mit äußerst großer Genauigkeit bestimmbar; in passenden Einheiten (die Lichtgeschwindigkeit gleich Eins gesetzt) und in einer hier völlig ausreichenden Näherung beträgt er

$$\varkappa_0 = 2 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{cm\,gr^{-1}}. \tag{4}$$

Auch den heutigen Wert der aus dem HUBBLE-Effekt bestimmbaren relativen Expansionsgeschwindigkeit dürfen wir als bekannt ansehen. Obwohl die Beobachtungen von HUBBLE [*3*] früher einen doppelt so großen Wert zu liefern schienen, ergeben sie nach BAADE [*1*] tatsächlich nur:

$$\left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\right)_0 = \tfrac{1}{4} \cdot 10^{-27}\,\mathrm{cm^{-1}}. \tag{5}$$

Dies liegt jedoch nicht an der Beurteilung des eigentlichen HUBBLE-Effektes, sondern einfach daran, daß man früher die Abstände der uns „benachbarten" Spiralnebel und damit auch aller anderen um den Faktor 2,1 unterschätzt hatte.

Diese Erkenntnis ist hauptsächlich einer Überprüfung der „Cepheiden-Methode" durch BAADE [*1*] zu verdanken; sie beseitigt zwei ernste Schwierigkeiten der kosmischen Physik: Vorher schien unsere Milchstraße größer zu sein als alle benachbarten Spiralnebel, und das aus dem HUBBLE-Effekt berechnete Weltalter war merklich kleiner als das Alter irdischer Gesteine.

Nach dem vermutlichen *Fehler*, der auch in (5) noch enthalten ist, soll hier nicht gefragt werden, denn wir dürfen wohl als sicher annehmen, daß er unter 30% liegt. Ein solcher würde nämlich keine Rolle spielen im Vergleich mit dem Fehler, den wir allen Abschätzungen der heutigen *Materiedichte* ε_0 zuschreiben müssen. In älteren Schätzungen, die nur die in Sternen vereinigte Materie als entscheidend ansahen, war man zu

10^{-30} gr cm^{-3} gelangt; dagegen ist man heute überzeugt, daß ein erheblicher oder sogar der Hauptanteil aller Materie in den interstellaren *Staubmassen* enthalten ist. Aus den hierfür von mehreren Verfassern versuchten Abschätzungen folgerte BONDI [2] S. 46 oben, daß ε_0 um den Faktor 10 größer oder kleiner sein könnte als 10^{-27} gr cm^{-3}. Jedoch erfordert die bei (5) erwähnte Dehnung der intergalaktischen Entfernungen auf das Doppelte, jene auf die frühere Skala bezogenen Dichten mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ zu versehen (die Häufigkeit der Nebel je Raumeinheit ist auf $\frac{1}{8}$ zu verkleinern, ihre absolute Helligkeit jedoch um den Faktor 4 zu erhöhen, was in sehr grober Näherung eine ebensolche Vermehrung ihrer Massen bedeutet).

Nach all diesem ist es keineswegs eine übertriebene Vorsicht, wenn wir als einigermaßen *sicher nur* ansehen, daß der heutige Wert ε_0 der mittleren Dichte *zwischen* $\frac{1}{2} \cdot 10^{-28}$ gr cm^{-3} *und* $\frac{1}{2} \cdot 10^{-26}$ gr cm^{-3} liegt:

$$\varepsilon_0 = \tfrac{1}{2} \cdot 10^{-27\pm1} \text{ gr cm}^{-3}. \tag{6}$$

Die Methoden zur Bestimmung des Weltradius.

1. Anwendung der Expansionsformel.

Die drei aus *Beobachtungen* erhaltenen Werte (4) bis (6) müßten im Prinzip genügen, um aus der theoretischen Beziehung (3) auch den heutigen *Weltradius* ϱ_0 *zu berechnen*. Denn ersetzen wir die Veränderlichen $\dot{\varrho}, \varrho, \varepsilon, \varkappa$ durch ihre „heutigen" Werte, dann läßt sich (3) schreiben:

$$\left(\frac{10^{27}\text{ cm}}{\varrho_0}\right)^2 = \pm\delta \quad \text{mit} \quad \delta = \left\{\frac{\varepsilon_0 \varkappa_0}{3} - \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\right)_0^2\right\} (10^{27}\text{ cm})^2. \tag{7}$$

Daraus müßte sich zunächst entnehmen lassen, von welcher *qualitativen* Struktur das Weltall ist, denn für $\delta > 0$ wäre es ein *geschlossener* Raum, für $\delta = 0$ ein *euklidischer* und für $\delta < 0$ ein *hyperbolischer*. Tatsächlich läßt sich aber nicht einmal diese rein qualitative Entscheidung treffen, denn mit (4) bis (6) liefert (7) nur

$$-0{,}3 < \delta < 3{,}3. \tag{8}$$

Von hier aus wird verständlich, daß manche Verfasser das Weltall als hyperbolischen Raum ansehen, während andere die Annahme eines geschlossenen Raumes vertreten. Trotzdem liegen die Zahlenangaben für den heutigen Weltradius ϱ_0, falls solche überhaupt gemacht werden, fast immer in der Größenordnung von 10^{27} cm. Nach (7) mit (8) ist dies jedoch keinesfalls berechtigt; vielmehr liefert diese Abschätzung für ϱ_0 *nur eine untere Schranke*, die im geschlossenen Raum bei $0{,}55 \cdot 10^{27}$ cm, im hyperbolischen bei $1{,}85 \cdot 10^{27}$ cm liegt. Daher könnte, so lange nicht einmal die qualitative Struktur des Weltalls geklärt ist, sein tatsächlicher Radius ϱ_0 beliebig groß sein. Nach den zu (6) führenden Betrachtungen können wir nur sagen, daß man um so mehr zur Annahme eines *geschlossenen* Raumes gelangt, je stärker man das Überwiegen der *Dunkel-Materie* einschätzt.

Die mit (3) bis (6) verträglichen Werte von ϱ_0 (in Lichtjahren) stellt Fig. 1 dar in einem Maßstab, der die große Fülle denkbarer Größenordnungen besonders veranschaulichen soll. Dabei ist auch beachtet, daß wir später — Formel (12) — für den geschlossenen Raum noch eine weitere Einschränkung (von der Theorie her) treffen müssen.

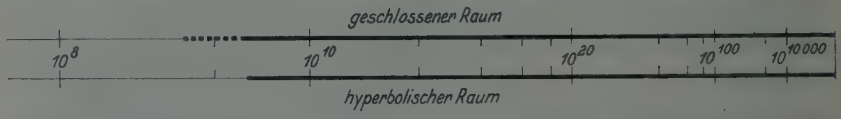


Fig. 1. Der heutige Weltradius ϱ_0 in Lichtjahren. Die stark ausgezogenen Intervalle sind mit den bisher möglichen Abschätzungen verträglich, das punktierte ist wegen (12) mit (10) ausgeschlossen.

Doch ist es weder theoretisch noch durch bisherige Beobachtungen ausgeschlossen, daß der Raum einen heutigen Radius ϱ_0 von weit mehr als $10^{12} Lj \approx 10^{30}$ cm haben könnte. In diesem Falle könnte man (weil eine *unmittelbare Abschätzung* der Materiedichte ε_0 mit weniger als 1 % Fehler wohl nie gelingen wird) die Formel (7) gar nicht mehr zur Bestimmung von ϱ_0 verwenden, dafür aber zur *theoretischen Berechnung* von ε_0 aus dem HUBBLE-Effekt:

$$\varepsilon_0 \varkappa_0 = 3 \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\right)_0^2 \quad \text{für} \quad \frac{1}{\varrho_0} \ll \left(\frac{\dot{\varrho}}{\varrho}\right)_0 . \tag{9}$$

Bei der in (7) erfolgten Anwendung auf die *heutige Weltepoche* gilt (3) in völlig ausreichender Näherung auch für *andere Gravitationstheorien*. Dazu gehören alle Ansätze mit einer „kosmologischen Konstanten", wenn diese nur genügend klein ist, sowie die erweiterte Gravitationstheorie von JORDAN und LUDWIG [4] im Falle der in [5] vorgeschlagenen Feldgleichungen (E). Denn nach Formel (7) aus [7] ist dabei (3) nur um ein Glied zu erweitern, das die zeitliche Ableitung der als neue Feldfunktion angesehenen *Gravitationszahl* $\varkappa$ enthält; und nach den Formeln (25) und (32) aus [7] ist jenes Zusatzglied in der heutigen Weltepoche neben $\varepsilon \varkappa \varrho^2$ zu vernachlässigen.

Völlig unberechtigt wäre der Einwand, daß die zur Abschätzung des Weltradius ϱ_0 aus HUBBLE-Effekt und Energiedichte nötige Expansionsformel (3) zu sehr theoretischen Ursprungs sei. Denn wir werden finden, daß die einwandfreie Auswertung der sog. „direkten Methoden" noch *weitaus mehr ins Einzelne gehende Theorien* erfordern würde.

2. *Die Helligkeiten von Spiralnebeln.*

Eine ganz andere Möglichkeit zur Bestimmung des heutigen Weltradius ϱ_0 besteht in der schon von HUBBLE [3] begonnenen Abschätzung der Anzahl von Spiralnebeln der verschiedenen Größenklassen. Zur Auswertung muß jedoch diese Einteilung nach der *scheinbaren Helligkeit* in eine nach der *Entfernung* umgewandelt werden, und dies ist leider nicht möglich ohne sehr weitgehende Heranziehung theoretischer Vorstellungen.

Vor allem sind *Hypothesen* darüber nötig, wie sich die *absoluten Helligkeiten* der Spiralnebel mit dem Weltalter t ändern. Denn das Licht aus Entfernungen, bei denen sich Abweichungen von der euklidischen Geometrie bemerkbar machen könnten, wurde in sehr frühen Epochen ausgesandt. Es könnte daher sein, daß der *damalige* Zustand eines Weltkörpers merklich verschieden war vom *heutigen*, also auch seine absolute Helligkeit eine ganz andere war als heute.

Ferner ist bei der Lichtausbreitung über weite Entfernungen die Abnahme der *Intensität* selbst von der Struktur des Raumes abhängig, so daß der gesuchte *Weltradius* auch in die Beziehung zwischen absoluter und scheinbarer Helligkeit eingeht. Diese Beziehung wiederum ist für jede der verschiedenen Gravitationstheorien eine andere (im einzelnen sind die jeweiligen Formeln in [*8*] aufgestellt).

Damit soll *keineswegs* die Wichtigkeit einer Statistik der weit entfernten Spiralnebel bezweifelt werden, aber etwaige Abweichungen von den Ergebnissen, die in einer statischen euklidischen Welt zu erwarten sind, müssen *nicht unbedingt* auf eine *Krümmung des Raumes* hinweisen. Es könnte vielmehr sein, daß sie nur den vielen Möglichkeiten *zeitlicher Veränderungen* im Weltall zu verdanken sind (Expansion, Entstehung neuer Sterne oder systematische Änderungen ihrer Helligkeit).

3. Die Gesamtzahl der beobachtbaren Spiralnebel.

Eine wesentliche Unsicherheit der Zählmethode würde wegfallen, sobald man die Nebelzählungen bis zur Grenze der totalen Rotverschiebung ausdehnen, also die *Zahl N aller Nebel* bestimmen könnte, deren Licht überhaupt zu uns gelangt. Der theoretische Ausdruck für diese Gesamtzahl N wird nämlich nur durch die jeweilige Gravitationstheorie und die Struktur des Raumes bestimmt, so daß säkulare Helligkeitsänderungen der Spiralnebel theoretisch keine Rolle spielen würden (jedoch eine sehr wesentliche für die Anforderungen an die Beobachtungstechnik).

Wie man sich leicht überlegt, würde man für eine solche Bestimmung des heutigen Weltradius ϱ_0 neben N nur die mittlere Dichte n der Spiralnebel unserer „kosmischen Umgebung" und das heutige Weltalter t_0 brauchen. Das letztere ist mit ziemlicher Sicherheit bestimmbar aus dem *Alter der Gesteine*, dem HUBBLE-Effekt und aus astronomischen Beobachtungen innerhalb unserer Milchstraße (Energievorrat der Sterne, Kugelhaufen). Im Einklang mit all diesen Tatsachen dürfen wir annehmen:

$$t_0 = (3{,}5 \pm 1) \cdot 10^{27}\,\mathrm{cm} \tag{10}$$

(in Lichteinheiten ist 1 Jahr $\approx 10^{18}$ cm).

Die erstmals von HUBBLE [*3*] bestimmte Dichte n der uns „benachbarten" Nebel beträgt nach der von BAADE [*1*] begründeten Verdopplung der früher bestimmten Entfernungen in grober Abschätzung:

$$n \approx (3 \cdot 10^{24}\,\mathrm{cm})^{-3}. \tag{11}$$

Die *Anzahl N aller Nebel* bis zu denen mit extremer Rotverschiebung ist jedoch vorerst noch lange *nicht bestimmbar*, die praktischen Schwierigkeiten eines solchen Vorhabens lassen sich heute nicht einmal annähernd abschätzen. Überdies würde auch diese Methode *nicht* zum Ziele führen, wenn der Weltradius genügend groß gegen das Weltalter, also in den für uns überblickbaren Bereichen die Geometrie des Raumes noch nicht unterscheidbar wäre von der euklidischen.

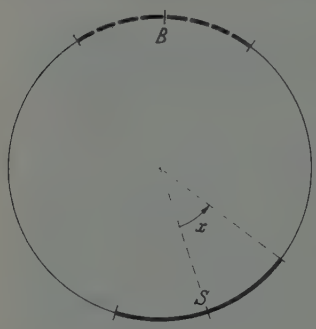


Fig. 2. Lichtausbreitung in einem geschlossenen, aber sehr großen Weltall (heutiger Radius $\varrho_0 = 5t_0$).
Nur aus dem Bereich — — — können rechtzeitig ausgesandte Lichtsignale den heutigen Beobachter B erreichen. Nur in den Bereich ——— konnte das Licht eines kurz nach dem Weltanfang entstandenen Sternes S bis heute gelangen. Für den Winkel x liefert (58) aus [8] in guter Näherung $x = 3t_0/\varrho_0$.

Im letzteren Falle könnten uns auch die größten technischen Fortschritte keinen Einblick in jene Weltbereiche gewähren, in denen sich die Krümmung des Raumes bemerkbar macht. Denn das von dort beim *zeitlichen Anfang* der Welt oder kurz danach ausgesandte Licht hätte noch nicht Zeit genug gehabt, sich bis zu uns hin auszubreiten (s. Fig. 2). Dabei ist zu bedenken, daß eine „merkliche" Abweichung eines *Weltgebietes* von euklidischer Struktur weitaus mehr sein müßte (relativ zum Radius) als etwa eine „merkliche" Abweichung eines Teiles der *Erdoberfläche* von der Ebene, denn die *statistischen* Methoden der Astronomie werden wohl nie eine Genauigkeit von drei Dezimalstellen erreichen.

Demnach können wir feststellen, daß im Falle eines zu großen Weltradius nicht nur alle praktisch ausführbaren, sondern auch alle nur denkbaren Versuche zu seiner Bestimmung scheitern müssen. Nur um dies klar zu zeigen, sollte die praktisch undurchführbare dritte Methode überhaupt erwähnt werden.

4. Die Statistik der Nebelhaufen.

Nach ZWICKY [*10*] können die Zählungen der *einzelnen Nebel* auch deshalb nicht zur Erkenntnis der Raumstruktur führen, weil ihre Verteilung weitaus mehr, als HUBBLE [*3*] gefunden hatte, von einer ungeordneten abweicht. Deshalb macht ZWICKY gerade diese *Haufenbildung* zur Grundlage seiner Forschungen, indem er annimmt, daß nicht die Spiralnebel selbst, wohl aber die von ihnen gebildeten Haufen *im Raum homogen* verteilt sind. Während HUBBLE [*3*] die Haufenbildung nur dazu ausgenutzt hatte, unter den Nebeln solche möglichst einheitlicher Beschaffenheit herauszufinden (er betrachtete den fünftgrößten Nebel jedes Haufens), ermittelt ZWICKY die *scheinbaren Ausmaße* der Haufen, die eine gewisse Mindestzahl heller Nebel enthalten. Ein Vorteil ist, daß man den scheinbaren Durchmesser eines Haufens durch

unmittelbare Winkelmessung bestimmen kann, wobei die Helligkeiten einzelner Nebel nur noch eine mittelbare Rolle spielen (bei der von ZWICKY [*10*] gegebenen Definition des „Randes" eines Nebelhaufens werden nur dessen hellste Mitglieder benutzt).

Zu sicheren Aussagen über die Struktur des Raumes gelangt man jedoch mit ZWICKYs „Haufenstatistik" ebenso wenig wie mit HUBBLEs „Nebelstatistik". Denn hier erhebt sich die *entscheidende Frage*, ob bei der *kosmischen Expansion* auch die Ausmaße eines Haufens im selben Verhältnis wie der Weltradius anwachsen oder nicht.

Das erstere würde die Hypothese erfordern, daß von den bei (2) genannten Postulaten das der Ruhe im Koordinatensystem in besserer Näherung gilt als das der räumlichen Homogenität. Dagegen macht ZWICKY [*10*] die entgegengesetzte *Voraussetzung*, daß die mittleren Ausmaße der Haufen ebenso wie die der einzelnen Nebel und Sterne *zeitlich konstant* seien. Er gelangt dadurch beim Vergleich mit seinen Beobachtungen zu dem Schluß, daß es trotz der Rotverschiebung *gar keine Expansion* des Weltalls gibt.

Wenigstens *qualitativ* scheint die Expansion von Nebeln und Haufen erfaßbar zu sein mit den Betrachtungen von RAYCHAUDHURY [*9*]. Dort wird nämlich durch sehr einfache Rechnung gezeigt, daß ein Weltbereich mit übernormaler Materiedichte — eine „Kondensation" — an der kosmischen Expansion *tatsächlich teilnimmt*, wenn auch nicht vollständig. Je stärker die mittlere Dichte innerhalb eines solchen Bereiches den kosmischen Mittelwert ε übertrifft, desto schwächer ist seine *„absolute" Expansion*, um so stärker also seine *„relative Kontraktion"* gegenüber dem expandierenden Weltall.

So lange es dazu keine quantitativen Abschätzungen gibt, können wir nicht wissen, in welchem Maße die Nebelhaufen expandieren. Aus Beobachtungen wird man dies wohl kaum entnehmen können, denn die systematischen Bewegungen der Nebel eines Haufens werden sich zu schlecht von den zufälligen unterscheiden lassen. Man darf ja auch die bekannte Tatsache, daß die Nebel der „lokalen Gruppe" keine ausgeprägte Rotverschiebung zeigen, noch keineswegs zu Folgerungen für alle Nebelhaufen verwenden. Deshalb dürfte eine weitere theoretische Verfolgung des Ansatzes von RAYCHAUHURY [*9*] für die gesamte „Haufenstatistik" von ZWICKY von entscheidendster Wichtigkeit sein. Die zur Formel (5) von ZWICKY [*10*] führende Annahme „starrer" Haufen ist jedenfalls höchst zweifelhaft, obwohl ZWICKY [briefliche Mitteilung] einige indirekte Kriterien dafür angibt. Solange sich diese nicht durch *eindeutigere* Beweise ersetzen lassen, *muß es als verfehlt gelten*, von da her die *Expansionsdeutung* des HUBBLE-Effektes *abzulehnen*.

In einer späteren Arbeit soll versucht werden, die *theoretische Frage der Haufenexpansion* wenigstens in nullter Näherung auch *quantitativ* zu behandeln. Sollte man damit zu einem befriedigenden Ergebnis gelangen, dann könnten die Beobachtungen von ZWICKY [*10*] vielleicht das wirksamste Mittel zur Erforschung der Raumstruktur werden. Wie bei allen früheren Methoden gilt dies jedoch nur, falls der Weltradius ϱ_0 nicht allzu groß ist gegen das Weltalter t_0; andernfalls wäre der Weltraum auch dadurch *nicht unterscheidbar* von einem euklidischen.

Zusammenfassung.

Die Frage nach der räumlichen Struktur des Weltalls ist bis heute *selbst qualitativ noch ungelöst,* denn alle bisherigen Beobachtungen sind mit der Annahme eines geschlossenen, eines euklidischen sowie eines hyperbolischen Raumes verträglich. Vom heutigen *Weltradius* ϱ_0 läßt sich mit Sicherheit **nur** sagen, daß er *nicht wesentlich kleiner* sein kann als das heutige *Weltalter* t_0.

Denn (7) mit (8) und (10) ergibt $\varrho_0 > 0{,}4\, t_0$ für den hyperbolischen und $\varrho_0 > 0{,}12\, t_0$ für den geschlossenen Raum; für den letzteren liefert jedoch die Theorie eine noch strengere Schranke. Integrieren wir nämlich (3) im Falle des oberen Vorzeichens, dann folgt nach (44) und (47) aus [7] *für alle* vor dem Stillstand der Expansion liegenden *Zeiten* $\pi\varrho > 2t$, also *erst recht:*

$$\varrho_0 > \frac{2}{\pi} t_0. \tag{12}$$

Wegen $2/\pi \approx 0{,}64$ gilt eine fast ebenso hohe Schranke auch für den hyperbolischen Raum, obwohl wir das dortige $\varrho_0 > 0{,}4\, t_0$ nicht durch unmittelbare Rechnung, sondern mit Hilfe von Erfahrungswerten fanden.

Liegt ϱ_0 in derselben Größenordnung wie t_0, dann könnten verbesserte Beobachtungen nach einem der vier genannten Verfahren zur qualitativen Erkenntnis der Raumstruktur führen. Sie müßten dazu erstmals eine *obere Schranke* für ϱ_0 liefern, wodurch *auch das quantitative* Problem (wenigstens annähernd) gelöst wäre. *Unbedingt falsch* ist jedoch die Ansicht, daß durch die *hypothetische* Annahme etwa eines geschlossenen (also jedenfalls endlichen) Raumes auch dessen ungefähre Größe mitbestimmt sei. Denn die *Theorie* liefert unter jener Hypothese *nur die untere* Schranke (12), jedoch *keineswegs eine obere* für ϱ_0. Vom theoretischen Standpunkt hat also die Größenordnung $\varrho_0 \approx t_0$ gar keine tiefere Bedeutung (höchstens für *linear* expandierende Modelle, bei denen zu *allen Zeiten* $\varrho \approx t$ bliebe, die wir aber wegen ihrer vielen Mängel [6] hier nicht betrachten).

Wohl kaum der Beachtung wert ist die Meinung, daß $\dot{\varrho}$ nicht größer als die Lichtgeschwindigkeit sein dürfe. Dieser *Irrtum* beruht auf einer Verwechslung der allgemeinen Relativitätstheorie mit der speziellen, denn in der ersteren hat die Geschwindigkeit eines Körpers nur in bezug auf *benachbarte* Körper einen Sinn. Es ist also $\dot{\varrho}$ gar keine „Geschwindigkeit", sondern die zeitliche Änderung eines *raumartigen* Abstandes (von hier zum „Gegenpol" beträgt dieser $\pi\varrho$); ebenso wie ϱ darf somit auch $\dot{\varrho}$ *beliebig groß* sein.

Ist ϱ_0 wesentlich größer als t_0, dann ist es (wenigstens mit heute denkbaren Methoden) grundsätzlich ausgeschlossen, das qualitative oder gar das quantitative Raumproblem zu lösen. Es dürfte dann der Raum ein *geschlossener oder ein hyperbolischer* sein, ohne daß wir ihn jemals vom *euklidischen* unterscheiden könnten. *Wegen der Endlichkeit des Weltalters könnte uns die Endlichkeit des Weltraumes für immer verborgen bleiben.*

Herrn Professor LUDWIG danke ich herzlich für die Anregung zu kosmologischen Fragestellungen, deren Bearbeitung mir durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht wurde.

Literatur.

[*1*] BAADE, W.: Transactions of the Internat. Astron. Union **8**, 397 (1954). Siehe auch SHAPLEY, H. (and NAIL): Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.) **39**, 349 (1953); **40**, 1 (1954) oder BRUGGENCATE, P. TEN: Naturwiss. **41**, 173 (1954). — [*2*] BONDI, H.: Cosmology. Cambridge: Univ. Press 1952. — [*3*] HUBBLE, E.: The Observational Approach to Cosmology. Oxford: Clarendon Press 1937. — [*4*] JORDAN, PASCUAL: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1952. — LUDWIG, GÜNTHER: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — [*5*] JUST, K.: Z. Physik **140**, 485, 524 (1955). — [*6*] JUST, K.: Z. Physik **140**, 648 (1955). Siehe auch JORDAN [*4*] S. 176. — [*7*] JUST, K.: Z. Physik **141**, 592 (1955). — [*8*] JUST, K.: Z. Physik **142**, 266 (1955). — [*9*] RAYCHAUDHURI, A.: Phys. Rev. **86**, 90 (1952). — Z. Astrophys. **37**, 103 (1955). — [*10*] ZWICKY, F.: Helv. phys. Acta **26**, 241 (1953).

Dr. K. JUST, Berlin,
Institut für Theoretische Physik der Freien Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 396—400 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München.

Über die reduzierte Normalkurve ferromagnetischer Legierungen.

Von

JAKOB KRANZ und CLAUS BODEWIG.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Juli 1955.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten von K. TORKAR und H. GÖTZ[1] sowie von W. SUCKSMITH, C. A. CLARK, D. J. OLIVER und J. E. THOMPSON[2] soll die Frage diskutiert werden, ob die von W. GERLACH[3] angegebene reduzierte Normalkurve auch für ferromagnetische Legierungen gültig ist.

Unter einer reduzierten Normalkurve versteht man die graphische Darstellung des Wertes I_s/I_∞ gegen T/Θ, wobei I_s die Sättigungsmagnetisierung des Materials bei der absoluten Temperatur T, I_∞ die Sättigungsmagnetisierung bei 0° abs. und Θ die CURIE-Temperatur bedeuten.

Die Aufstellung einer reduzierten Normalkurve setzt also die experimentelle Messung der Werte I_s und T voraus sowie die Kenntnis von I_∞ und Θ. Der Wert für I_∞ kann durch Extrapolation der Meßwerte von I_s bei verschiedenen tiefen Temperaturen (Kohlensäureschnee, flüssige Luft usw.) auf 0° abs. mit genügender Genauigkeit meist leicht erhalten werden, während bei der Messung bzw. der Definition von Θ erhebliche Unsicherheiten auftreten können. Wenn man nämlich die Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur aufträgt, so beobachtet man auch bei reinen Metallen den in Fig. 1 angedeuteten Verlauf. Die Magnetisierungskurve schneidet die Temperaturachse nicht unter einem großen Winkel, sondern biegt vor dem Schnitt zu einem mehr oder weniger ausgeprägten „Ausläufer" um und mündet sehr flach in die Abszisse. Als CURIE-Temperatur Θ definiert man meistens die Temperatur, die sich als Schnittpunkt der Wendetangente der $I_s - T$-Kurve mit der Abszisse ergibt.

In der zitierten Arbeit von K. TORKAR und H. GÖTZ werden reduzierte Normalkurven für Nickel—Kupfer-Legierungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse angegeben, deren Θ-Werte durch Extra-

[1] TORKAR, K., u. H. GÖTZ: Z. Metallkde. **46**, 371 (1955).

[2] SUCKSMITH, W., C. A. CLARK, D. J. OLIVER u. J. E. THOMPSON: Rev. Mod. Phys. **25**, 34 (1953).

[3] GERLACH, W.: Z. Metallkde. **30**, 77 (1938); **38**, 275 (1947); **40**, 281 (1949).

polation nach dem beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Diese Kurven zeigen nennenswerte Abweichungen von der Normalkurve für reine Metalle und die Verfasser ziehen den Schluß, daß die reduzierte Normalkurve für Legierungen keine Gültigkeit besitze.

Im folgenden soll diskutiert werden, daß die reduzierte Normalkurve für einen ideal homogenisierten Cu—Ni-Mischkristall ebenfalls gültig sein kann, und daß die beobachteten Abweichungen dadurch hervorgerufen werden, daß der Zustand der idealen Homogenisierung prinzipiell unerreichbar ist.

Ein ferromagnetischer Körper setzt sich bekanntlich aus einzelnen WEISSschen Bereichen zusammen. Innerhalb jedes Bereiches sind die Atommomente durch die Wirkung ferromagnetischer Austauschkräfte parallel gerichtet und der Bereich ist spontan bis zur Sättigung magnetisiert. Diese spontane Magnetisierung ist eine Funktion der Temperatur und des Prozentgehaltes einer eventuell zulegierten Phase. Bei einer aus vielen WEISSschen Bereichen bestehende Probe *kann diese Legierungskonzentration wegen der Kleinheit der Bereiche nicht einheitlich sein*, sondern wird von Bereich zu Bereich statistischen Schwankungen unterliegen. Nach Maßgabe seiner jeweiligen Konzentration kommt daher jedem Bereich eine spezielle Sättigungsmagnetisierung und ein spezieller CURIE-Punkt zu. Bei einer bestimmten Temperatur wird also zunächst die spontane Magnetisierung der am höchsten legierten Bereiche verschwinden, bei einer Steigerung der Temperatur fallen dann nach und nach die weniger stark legierten Bereiche ferromagnetisch aus. Die an der gesamten Probe pauschal gemessene $I_s - T$-Kurve setzt sich also durch additive Überlagerung der $I_s - T$-Kurven für ihre einzelnen Bereiche zusammen. Die resultierende Kurve wird also zunächst unterhalb der für eine ideal homogenisierte Legierung — also mit absolut gleicher Konzentration in allen Bereichen — zu erwartenden Kurve liegen, da schon bei Temperaturen $T < \Theta$ einzelne Bereiche nicht mehr ferromagnetisch sind und bei Temperaturen $T > \Theta$ wird man immer noch eine Magnetisierung der Probe beobachten, da in ihr einzelne, nieder legierte Bereiche noch spontane Magnetisierung zeigen. Die durch Extrapolation aus der so gemessenen $I_s - T$-Kurve gewonnene CURIE-

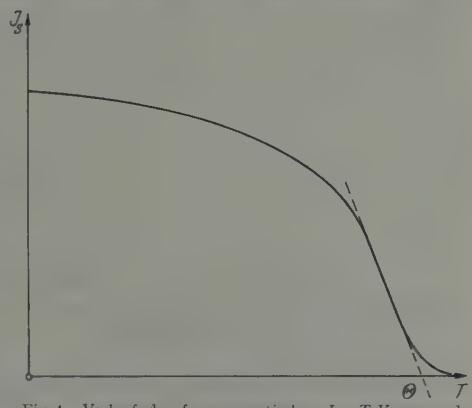


Fig. 1. Verlauf der ferromagnetischen $I_s - T$-Kurve und Definition des CURIE-Punktes Θ (schematisch).

Temperatur $\bar{\Theta}$ liegt also höher als die für eine ideal homogene Legierung zu erwartende CURIE-Temperatur Θ.

Die von TORKAR und GÖTZ angegebene reduzierte Normalkurve für eine Legierung aus 24% Kupfer und 76% Nickel weicht von der Normalkurve für reine Metalle recht erheblich ab. Man kann sie aber zu guter Übereinstimmung bringen, wenn man als Θ nicht 390° abs. zugrunde legt, wie es sich durch Extrapolation der gemessenen $I_s - T$-Kurve ergibt, sondern nur 345° abs. Das bedeutet also einen Unterschied von 45°. Es fragt sich, ob dieser Unterschied durch den oben skizzierten Mechanismus des von Bereich zu Bereich wechselnden Konzentrationsverhältnisses verursacht sein kann.

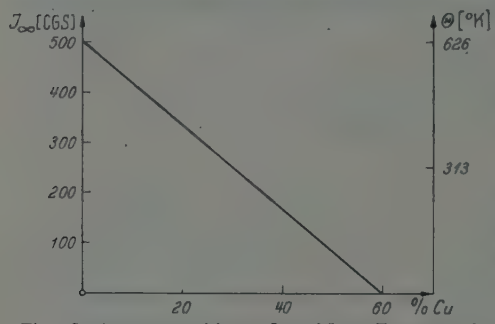


Fig. 2. Sättigungsmagnetisierung I_∞ und CURIE-Temperatur Θ von Nickel—Kupfer-Legierungen.

Zur Beantwortung dieser Frage soll die $I_s - T$-Kurve einer Legierung von 25% Kupfer und 75% Nickel synthetisch konstruiert werden genau nach dem gleichen Verfahren wie es von GERLACH[4], KÖSTER[5] sowie TORKAR und GÖTZ zur magnetischen Analyse verwendet wird.

Folgende Annahmen werden dabei gemacht:

1. Die reduzierte Normalkurve gilt für alle ideal homogenen Ferromagnetika.

2. I_s fällt linear mit der Konzentration der zulegierten Phase ab (Fig. 2).

3. Θ fällt linear nach dem gleichen Gesetz ab (Fig. 2).

4. Jeder WEISSsche Bereich hat nach Maßgabe der statistisch von Bereich zu Bereich wechselnden Konzentration eine Sättigungsmagnetisierung und eine CURIE-Temperatur, die sich nach Annahme 2 und 3 berechnen lassen. Die nach Annahme 1 für jeden einzelnen Bereich konstruierbaren Normalkurven überlagern sich additiv und unabhängig voneinander.

5. Die Angaben eines Konzentrationsverhältnisses von 25% Kupfer und 75% Nickel ist nur als Mittel zu werten. Infolge der Kleinheit der WEISSschen Bereiche wird in ihnen eine beliebig große positive oder negative Abweichung der Konzentration vom Mittel zu erwarten sein. Diese Abweichung vom Mittelwert folgt der GAUSSschen Glockenkurve.

[4] GERLACH, W.: Z. Metallkde. **30**, 77 (1938); **38**, 275 (1947); **40**, 281 (1949).
[5] KÖSTER, W., u. J. RAFFELSIEPER: Z. Metallkde. **42**, 387 (1951); **43**, 37 (1952).

Die Streuung sei mit σ bezeichnet. σ ist das quadratische Mittel der Abweichungen vom arithmetischen Mittel 75% Nickel.

Unter den Annahmen 1 bis 3 berechnen wir zunächst die $I_s - T$-Kurven für alle Legierungen von 0% bis 60% Kupferbeimischung von % zu %. Diese einzelnen 60 Kurven werden gemäß der GAUSSschen Glockenkurve mit Gewichten belegt und ihre Ordinaten dann addiert. Diese Gewichtsbelegung erfolgt nacheinander für die Streuungen $\sigma = 10\%$ $\sigma = 5\%$, $\sigma = 2{,}5\%$, $\sigma = 1{,}25\%$. So ergibt sich zu jedem σ eine Additionskurve, die die $I_s - T$-Kurve immer ein und derselben pauschalen Konzentration, aber mit verschiedenen Streuungen σ darstellt. Bestimmt

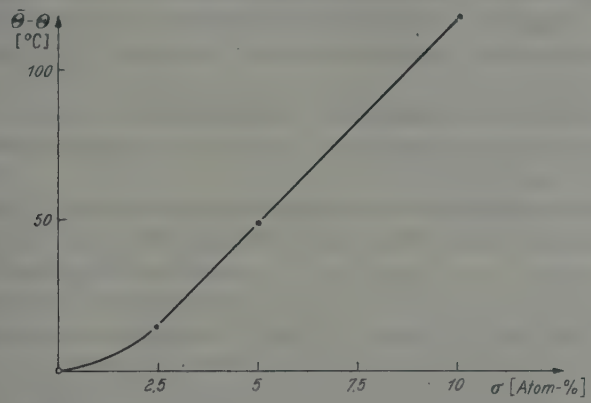


Fig. 3. Abweichung des CURIE-Punktes $\bar{\Theta}$ vom CURIE-Punkt Θ einer ideal homogenisierten Nickel—Kupfer-Liegerung (75% Ni + 25% Cu) ($\Theta = 368°$ abs.).

man nun an diesen synthetisch gewonnenen Kurven den scheinbaren CURIE-Punkt $\bar{\Theta}$ durch den Schnitt der Wendetangente mit der Abszisse so findet man ein Wachsen von $\bar{\Theta}$ mit σ. Quantitativ ist dieses Verhalten in Fig. 3 dargestellt. Daraus entnimmt man, daß die erwähnte Verschiebung des CURIE-Punktes von 45°, welche die von TORKAR und GÖTZ gemessene Kurve mit der reduzierten Normalkurve für reine Metalle zur Deckung bringen würde, bereits mit einer statistischen Konzentrationsstreuung σ von nur 4% zu erklären ist.

Nach der Theorie der Stichproben steht die statistisch zu erwartende Konzentrationsstreuung σ mit der Anzahl der einen Bereich bildenden Atome und den pauschal vorgegebenen Konzentrationen p und q in folgendem Zusammenhang:

$$\sigma^2 = \frac{p \cdot q}{n}. \tag{1}$$

Bei einer bestimmten, durch das Wesen des Ferromagnetismus vorgegebenen Größe der Bereiche ist es daher prinzipiell unmöglich, durch irgendwelche thermische Behandlungen der Probe die Streuung der

Konzentrationen von Bereich zu Bereich unter einen bestimmten Wert σ zu bringen, die Probe also vollkommen ideal zu homogenisieren. Dies wird eine scheinbare Erhöhung der CURIE-Temperatur $\bar{\Theta}$ zur Folge haben, sofern diese durch Extrapolation aus der $I_s - T$-Kurve gewonnen wird. Die reduzierten Normalkurven von Legierungen werden durch die Reduktion mit dem so gewonnenen $\bar{\Theta}$ nicht mehr identisch sein mit der Normalkurve reiner Metalle, ohne daß dadurch bewiesen wäre, daß ideal homogenisierte Legierungen, also mit gleicher Konzentration in allen Bereichen, ebenfalls Abweichungen von der Normalkurve zeigen. Diese ideale Homogenisierung ist aus prinzipiellen statistischen Gründen niemals erreichbar. Andererseits ermöglicht die Verschiebung der extrapolierten CURIE-Temperatur $\bar{\Theta}$ keine Analyse der Homogenisierung einer ferromagnetischen Legierung, da sie nach Formel (1) nicht nur von der Konzentrationsstreuung σ, sondern auch von der Größe der Bereiche abhängt, die sich beide — z. B. durch Wärmebehandlungen — gleichzeitig ändern können.

Eine Abschätzung der Konzentrationsstreuung σ kann dagegen aus dem Verlauf des inneren Entmagnetisierungsfaktors einer ferromagnetischen Legierung in der Nähe ihres CURIE-Punktes $\bar{\Theta}$ gezogen werden. Eine Analyse dieser Art[6] führte bei einer erschmolzenen Legierung aus 25% Kupfer und 75% Nickel zu einer Konzentrationsstreuung σ von etwa 1,5%. Man errechnet aus diesem Wert oder aus dem Wert, der sich aus den Messungen von K. TORKAR und H. GÖTZ ergibt — nämlich $\sigma = 4\%$ — mit Hilfe von Formel (1), daß wenige hundert Atome einen ferromagnetischen Bereich bilden. Dieses Ergebnis stimmt mit den von H. KÖNIG[7] auf anderem Wege gefundenen Wert für die Bereichsgröße überein.

---

[6] KRANZ, J.: Z. Metallkde. **43**, 335 (1952).
[7] KÖNIG, H.: Naturwiss. **33**, 71 (1946).

Privatdozent Dr. J. KRANZ, München, I. Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 401—405 (1955).

Aus dem Bedford College, University of London.

Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie.

Von

H. T. FLINT.

(Eingegangen am 2. August 1955.)

Diese Mitteilung ist eine Bemerkung über die Abhandlung von W. SCHERRER unter demselben Titel, die vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienen ist. Die Mitteilung zeigt die Verwandtschaft zwischen seinen Vorschlägen und denen von anderen Autoren, insbesondere von EINSTEIN in seiner Theorie von Fernparallelismus.

Several writers [*1*], [*5*], [*6*] have proposed modifications of the general theory of relativity by making use of two forms for the line element, one of which may be described as defining a comparison metric. This defines the geometry of space-time in the complete absence of matter and the other that in the presence of matter. The gravitational field is determined when both the metrical forms are known.

In a recent contribution to this subject, W. SCHERRER [*7*] proposes a linear field theory, which, in the form of its results, has much in common with the others, but he does not make use directly of a comparison metric. The impoıtant feature of SCHERRER's theory is the introduction of vectors and tensors with components characterized by two sets of affixes. The affixes in one group have the same significance and are subject to the same operations of raising and lowering, as in the case of the theory of relativity. These will be denoted here by the letters $(k, l, m, \ldots)$ while the other group, subject to different operations, will be denoted by the early letters of the alphabet $(a, b, c, \ldots)$. The components which occur will be denoted by T_{ab}, $T^l{}_a$, T_{lm} and so on. It is the purpose of this note to describe a geometrical basis of SCHERRER's work and to show that the two sets of affixes can be shown to correspond to two different systems of references.

Distant Parallelism.

In a definition of parallelism at separate points, EINSTEIN [*3*] has assumed that orthogonal systems of reference may be set up at all points of the continuum.

It may be supposed that at any point P an orthogonal set of axes of reference exists, together with a curvilinear set. Either may be used for the description of vectors and tensors at P. The unit vectors of the orthogonal set will be denoted by $(\boldsymbol{i}_a)$ with the property

$$\boldsymbol{i}_a \cdot \boldsymbol{i}_b = \delta_{ab}. \tag{1}$$

W. BAND [1] has suggested a more general representation by means of axes in which

$$\boldsymbol{i}_a \cdot \boldsymbol{i}_b = \beta_{ab},$$

where the (β_{ab}) are not equal to the KRONECKER delta (δ_{ab}) and are not necessarily constant. In this case it is necessary to introduce contravariant axes $(\boldsymbol{i}_a)$ with the property

$$\boldsymbol{i}^a \cdot \boldsymbol{i}^b = \beta^{ab}.$$

It follows that

$$\beta_{ac}\beta^{cb} = \delta_a{}^b.$$

It is not necessary for the present purpose to adopt this more general representation.

The unit curvilinear axes are denoted by $(\boldsymbol{\epsilon}_m)$ and $(\boldsymbol{\epsilon}^m)$ and the following relations are adopted in this case [4]:

$$\boldsymbol{\epsilon}_m \cdot \boldsymbol{\epsilon}^n = \delta_m{}^n, \qquad \boldsymbol{\epsilon}_m \cdot \boldsymbol{\epsilon}_n = g_{mn}, \qquad \boldsymbol{\epsilon}^m \cdot \boldsymbol{\epsilon}^n = g^{mn}. \tag{2}$$

The vectors $(\boldsymbol{i}_a)$ and $(\boldsymbol{\epsilon}_m)$ are linearly related as follows:

$$\boldsymbol{i}_a = h_{ma}\boldsymbol{\epsilon}^m = h^m{}_a \boldsymbol{\epsilon}_m, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_m = h_{ma}\boldsymbol{i}_a, \tag{4}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}^m = h^m{}_a \boldsymbol{i}_a. \tag{5}$$

The components $(h^m{}_a)$ are vector components in the curved space with the suffix a fixed and vector components of the orthogonal set if m is fixed. In the immediate neighbourhood of the point a vector may be represented by reference to either set. Thus a vector $\boldsymbol{A}$ can be written in the form

$$\boldsymbol{A} = A_a \boldsymbol{i}_a = A_m \boldsymbol{\epsilon}^m = A^m \boldsymbol{\epsilon}_m,$$

so that

$$A_a = h^m{}_a A_m, \qquad A_m = h_{ma} A_a, \qquad A^m = h^m{}_a A_a. \tag{6}$$

It will be noted that the affixes a are placed after the affixes m, but their relative positions are of no significance.

Raising and lowering of affixes occurs as follows:

$$g_{mn}A^n = A_m, \qquad g^{mn}A_n = A^m, \qquad g^{mn}h_{na} = h^m{}_a.$$

It follows that

$$\left.\begin{aligned} h_{ma}h^n{}_a &= \delta_m{}^n, \qquad & h_{ma}h_{na} &= g_{mn}, \\ h^m{}_a h^n{}_a &= g^{mn}, \qquad & h^m{}_a h_{mb} &= \delta_{ab}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

The components of displacement with respect to the orthogonal set are denoted by (dz_a) and the displacement is $dz_a\,\boldsymbol{i}_a$. With respect to the curvilinear axes, it is $dx^m\,\boldsymbol{\epsilon}_m$. The line element ds is given by

$$ds^2 = \sum (dz_a^2) = g_{mn}\,dx^m\,dx^n. \tag{8}$$

Rotation Invariance.

The orthogonal set of axes at any point may be replaced by an orthogonal set obtained by rotation

$$\boldsymbol{i}'_a = d'_{ab}\,\boldsymbol{i}_b$$

the coefficients (d'_{ab}) being constant.

Thus EINSTEIN requires that the equations in the theory should be invariant with respect to the transformation

$$A'_a = d_{ab}\,A_b, \tag{9}$$

the matrix (d_{ab}) being the reciprocal of (d'_{ab}). A similar condition is adopted by SCHERRER.

Comparison of Vectors at neighbouring Points.

At neighbouring points P and P', vectors A and A' are defined as equal, i.e.

$$A_a\,\boldsymbol{i}_a = A'_a\,\boldsymbol{i}'_a \tag{10}$$

if $A_a = A'_a$.

This simple connection between vectors at neighbouring points is sufficient for the present purpose, but a more general one has been suggested by W. BAND [*1*], according to which the reference vectors $(\boldsymbol{i}_a)$ at P are equivalent to $(\boldsymbol{i}_a + d\,\boldsymbol{i}_a)$ at a neighbouring point P' if

$$d\,\boldsymbol{i}_a = -P_{abc}\,\boldsymbol{i}_b\,dz_c, \tag{11}$$

where (dz_c) is the difference of a coordinate at P' and one at P. P_{abc} is a displacement coefficient.

This leads to a more complicated expression for a parallel displacement than that now required. This is simply

$$dA_a = 0. \tag{12}$$

In terms of the curvilinear coordinates

$$d(h_{ma}\,A^m) = 0$$

$$h_{ma}\,dA^m + \frac{\partial h_{ma}}{\partial x^n}\,A^m\,dx^n = 0.$$

Multiplying by h^l_a and summing over a

$$dA^l = -h^l_a\,\frac{\partial h_{ma}}{\partial x^n}\,A^m\,dx^n. \tag{13}$$

Thus, writing

$$\Delta^l_{mn} = h^l_a\,\frac{\partial h_{ma}}{\partial x^n} = -h_{ma}\,\frac{\partial h^l_a}{\partial x^n}, \tag{14}$$

a parallel displacement is defined by

$$dA^l = -\Delta^l_{mn} A^m \, dx^n. \tag{15}$$

It will be noted that Δ^l_{mn} is not symmetric in (m, n). This differs from SCHERRER's definition of parallel displacement by means of the symmetric part of the coefficient. SCHERRER's relation is

$$dA^l = -\tfrac{1}{2}(\Delta^l_{mn} + \Delta^l_{nm}) A^m \, dx^n. \tag{16}$$

In spite of this difference, many formulae and the general form of the theory proposed in his paper are unaltered by the use of equation (15) instead of (16).

The CHRISTOFFEL bracket expression Γ^l_{mn} can be expressed in terms of the coefficients (h_{ma}) and

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^l_{mn} - \Delta^l_{mn} = {} & \frac{1}{2} h^l_a \left(\frac{\partial h_{na}}{\partial x^m} - \frac{\partial h_{ma}}{\partial x^n}\right) \\ & + \frac{1}{2} g^{lr} h_{ma} \left(\frac{\partial h_{ra}}{\partial x^n} - \frac{\partial h_{na}}{\partial x^r}\right) \\ & + \frac{1}{2} g^{lr} h_{na} \left(\frac{\partial h_{ra}}{\partial x^m} - \frac{\partial h_{ma}}{\partial x^n}\right). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Equation of Motion of a Particle.

If the particle is in uniform motion with velocity $(dz_a/d\tau)$ in the orthogonal system of coordinates, it will be regarded as in free motion according to the equation

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{dz_a}{d\tau}\right) = 0. \tag{18}$$

In the curvilinear system this becomes:

$$\frac{d}{d\tau}\left(h_{ma} \frac{dx^m}{d\tau}\right) = 0,$$

or

$$\frac{d^2 x^l}{d\tau^2} + \Delta^l_{mn} \frac{dx^m}{d\tau} \frac{dx^n}{d\tau} = 0.$$

This may be put into the form

$$\frac{d^2 x^l}{d\tau^2} + \Gamma^l_{mn} \frac{dx^m}{d\tau} \frac{dx^n}{d\tau} = (\Gamma^l_{mn} - \Delta^l_{mn}) \frac{dx^m}{d\tau} \frac{dx^n}{d\tau}, \tag{19}$$

and since the first term on the right of equation (17) is antisymmetric and the second and third together are symmetric in (m, n), the right hand side of equation (19) takes the value

$$g^{lk} h_{ma} \left(\frac{\partial h_{ka}}{\partial x^n} - \frac{\partial h_{na}}{\partial x^k}\right) \frac{dx^m}{d\tau} \frac{dx^n}{d\tau}.$$

Thus the equation of motion is curvilinear coordinates is not along a geodesic unless this expression is zero.

The form of this expression suggests that it should be identified with that for the acceleration of a charged particle in an electromagnetic field. It should thus be identified with $\frac{e}{m_0 c} g^{kl}\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial x^n} - \frac{\partial \Phi_n}{d x^k}\right)\frac{d x^n}{d \tau}$, where e is the charge and m_0 the rest-mass of the particle.

It is thus suggested that

$$\frac{e}{m_0 c}\Phi_k = h_{ka} h_{ma} \frac{d x^m}{d \tau} = g_{km}\frac{d x^m}{d \tau} = \dot{x}_k .$$

Thus Φ_k is identified with $m c \dot{x}_k / e$, where $\dot{x}_k$ is the covariant component of velocity.

An interesting point concerning this identity is that

$$\Phi_k \Phi^k + m_0^2 c^4 / e^2 = 0 ,$$

a result which has been adopted in a theory of the electron proposed by DIRAC [2]. This identification of Φ_k with the momentum divided by the charge (in e.m.u.) is not without difficulty and it must be noted that it differs from EINSTEIN's proposal to write

$$\Phi_m = \Lambda^n{}_{mn} ,$$

where

$$\Lambda^n{}_{mn} = \frac{1}{2}\left(\Delta^n{}_{mn} - \Delta^n{}_{nm}\right) = \frac{1}{2} h^n{}_a \left(\frac{\partial h_{ma}}{d x^n} - \frac{\partial h_{na}}{\partial x^m}\right).$$

Literatur.

[1] BAND, W.: Phys. Rev. **61**, 702 (1942). — [2] DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 291 (1951). — [3] EINSTEIN, A.: Sitzgsberichte Akad. Wiss. Berlin **2**, 217 (1928). — [4] FLINT, H. T.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **108**, 421 (1925). — [5] KOHLER, M.: Z. Physik **131**, 571 (1952); **134**, 286, 306 (1953). — [6] ROSEN, N.: Phys. Rev. **57**, 147 (1940). — [7] SCHERRER, W.: Z. Physik **138**, 16 (1954).

Professor H. T. FLINT, Bedford College, University of London (England).

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 406—414 (1955).

Aus dem Fritz-Haber-Institut, Berlin.

Röntgenstrahl-Fächer im Kalkspat*.

Von

G. Borrmann, G. Hildebrandt und H. Wagner.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. April 1955.)

Ein Bündel monochromatischer, fast paralleler Röntgenstrahlen, das auf einen Kristall fällt, erzeugt darin einen Strahlenfächer, wenn die Interferenzbedingung erfüllt und das Gitter nahezu vollkommen ist. Ohne Absorption ist der Fächer nach der Theorie groß; im Laue-Fall überdeckt er den ganzen Beugungswinkel, im Bragg-Fall den Teil des Beugungswinkels zwischen Einfallsrichtung und Oberfläche. Mit zunehmender Absorption, in der Tiefe des Kristalls, werden die Fächer kleiner, weil die Absorption in hohem Maße von der Richtung im Fächer abhängt. Im Fall extrem starker Absorption werden berechnete Fächer in Zeichnungen dargestellt und experimentell nachgewiesen. Der Nachweis beruht darauf, daß jeder Strahl des Fächers aus einem sich fortpflanzenden Wellenfeld besteht: an der Austrittsfläche zerfällt dieses Wellenfeld in seine Komponenten, zwei Strahlen, deren Lage und Intensität beobachtet werden.

Die Strahlen im Kristall können von der Oberfläche ins Innere zurückgeworfen werden.

Die Theorien der Absorption der Röntgenstrahlen im idealen Kristallgitter (v. Laue [*1*]) und der Energieströmung in diesem Gitter (v. Laue [*2*]) im Fall der Interferenz lassen sich vereinigen und in eine Form bringen, die es erlaubt, die Gesetzmäßigkeiten des Laue-Falls zu überschauen [*3*], [*4*]. Der Bragg-Fall der Interferenz läßt sich nach neueren Rechnungen in ähnlicher Weise behandeln. Wir stellen zunächst in den Fig. 1—6 die Aussagen der Theorie über beide Fälle zusammen — eine ausführliche Darstellung soll folgen — und berichten dann über die ersten experimentellen Ergebnisse. Die Aufgabe, den Bragg-Fall erneut zu diskutieren, ist durch die Beobachtung gestellt worden, daß es außer dem Bragg-Reflex noch einen Strahl gibt, der die Kristallplatte mit anomal kleiner Absorption durchquert [*5*].

1. Ergebnisse der Theorie.

a) Laue-*Fall.*

Vorausgesetzt werde Reflexion erster Ordnung der Cu—$K\alpha$-Strahlung an der Spaltebene des Kalkspats ($\lambda = 1{,}54$ Å, $\mu = 193$ [cm^{-1}] als

* Vorgetragen unter dem Titel „Röntgenwellenfelder in vollkommenen Kristallen; neue Rechnungen und Experimente über Strahlengang und Absorption im Laue- und im Bragg-Fall der Interferenz" auf der 3. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 29. April 1955 in München.

normaler Absorptionskoeffizient). Die Primärstrahlung besitze innerhalb des Winkelbereichs der Interferenz, der etwa 1 Bogenminute umfaßt, konstante Intensität; dann können die Strahlenfächer nach den Formeln der Theorie entstehen. Der Kristall absorbiere infolge genügender Dicke so stark, daß nur einer der vier sich bildenden Fächer, der mit der kleinsten Absorption, zu berücksichtigen ist.

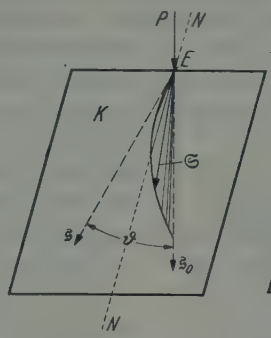


Fig. 1.

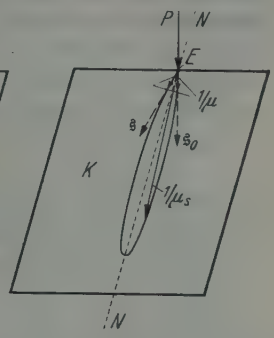


Fig. 2.

Fig. 1. Strahlenfächer im LAUE-Fall. K Kristall (Kalkspat); N Netzebene (parallel zur Spaltfläche); $\mathfrak{s}_0$ Einheitsvektor in der Einfallsrichtung der v. LAUEschen Interferenzbedingung $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda\mathfrak{h}$, $\mathfrak{s}$ Einheitsvektor in der Reflexionsrichtung; ϑ Beugungswinkel (29,4° bei einer Wellenlänge von 1,54 Å und einem Netzebenenabstand von 3,03 Å); P Primärstrahl, E dessen Eintrittspunkt; $\mathfrak{S}$ POYNTINGsche Vektoren.

Fig. 2. Absorption im Fächer der Fig. 1.

In Fig. 1 sind vom Punkt E aus, wo der Primärstrahl die Kristalloberfläche trifft, die POYNTINGschen Vektoren $\mathfrak{S}$ nach Richtung und Größe aufgetragen und ihre Endpunkte durch eine Kurve verbunden worden. Ein von $\mathfrak{s}_0$ bis $\mathfrak{s}$ reichender Strahlenfächer bildet sich. Die Kurve gibt noch nicht die Energieverteilung im Fächer, weil die je Winkeleinheit im Primärstrahl ankommende Energie im Kristall auf Winkel verteilt wird, die in der Mitte des Fächers größer sind als am Rand. So entsteht ein Intensitätsanstieg nahe $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$, von dem aber abgesehen werden kann, wenn die Absorption sehr stark ist.

Fig. 2 gibt die Kurve konstanter Absorption im Fächer; von E aus sind in Strahlrichtung die Weglängen $1/\mu_S$ aufgetragen, wo μ_S den auf die Strahlrichtung im Kristall bezogenen Absorptionskoeffizienten bedeutet [4].

Wird sehr stark absorbiert, d. h., ist $\mu l \gg 1$, Fig. 3, so bleibt vom Fächer, als Folge der Kurven Fig. 1 und 2, offensichtlich nur ein kleiner Ausschnitt nahe der reflektierenden Netzebene übrig. Jeder durch $\mathfrak{S}$ gegebene Strahl besteht aus einem Wellenfeld. Erreicht er die Austrittsfläche, so trennen sich die beiden Komponenten des Feldes, es entsteht ein Strahl parallel zu $\mathfrak{s}_0$ und ein Strahl parallel zu $\mathfrak{s}$. Insgesamt bilden sich so an der Austrittsfläche die Reflexe R_0 und R.

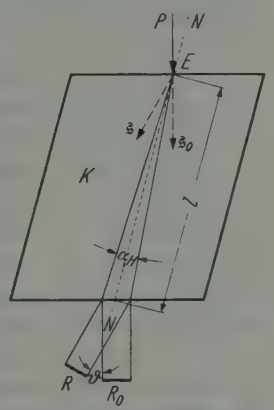


Fig. 3. Teil des Fächers, der den Kristall durchdringt, wenn (mit $\mu = 193$ [cm^{-1}], $l = 0{,}16$ cm) $\mu l = 31$; α_H Halbwertsbreite.

Ausgehend von den $\mathfrak{S}$, unter Berücksichtigung des Auffächerns und der Absorption, ist die Intensitätsverteilung an der Austrittsfläche (Energie pro Flächeneinheit) berechnet und die Halbwertsbreite α_H im Winkelmaß in die Fig. 3 eingetragen worden; α_H bezeichnet die volle Breite der erhaltenen Kurve in halber Höhe des Maximums. Wie zu erwarten, weichen die Randstrahlen des gezeichneten Fächers von der zur Netzebene spiegelbildlichen Lage ein wenig nach $\mathfrak{s}_0$ hin ab. Der Fächer α_H entsteht bei einer Variation des Einfallswinkels von nur rund einer Bogensekunde. Der Rechnung liegt $\mu l = 31$ zugrunde.

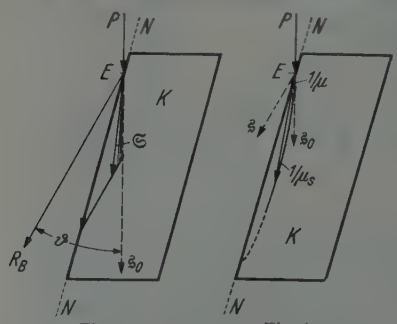


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. Strahlenfächer im Bragg-Fall. R_B Bragg-Reflex.

Fig. 5. Absorption im Fächer der Fig. 4.

b) Bragg-*Fall.*

Im symmetrischen Bragg-Fall, Fig. 4, liegen die Endpunkte der $\mathfrak{S}$ auf einer Geraden. Bei Einstrahlung im Winkelbereich der Totalreflexion weist $\mathfrak{S}$ längs der Oberfläche, in den anschließenden Gebieten der Flanken weist $\mathfrak{S}$ in den Kristall hinein. Zu jeder Flanke gehören zwei solche Fächer, jedoch möge zunächst wieder nur der eine in Betracht kommen, der schwächer als die anderen drei absorbiert wird.

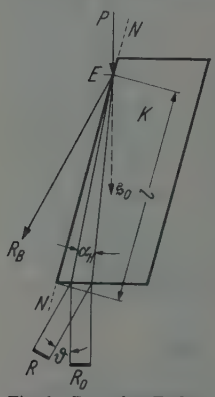


Fig. 6. Rest des Fächers bei $l = 0{,}085$ cm; $\mu l = 16{,}5$.

Die $1/\mu_S$-Kurve des Laue-Falls gilt großenteils unverändert, Fig. 5, aber nur die eine Hälfte wird hier benötigt, und nahe der Oberfläche gibt es einen (gestrichelten) Bereich, wo (berechenbare) Fehler entstehen, wenn die Kurve benutzt wird. Gerade dieser Bereich wird aber nicht gebraucht, wie sich sogleich erweisen wird.

Um zu erkennen, was aus der Kombination der Kurven Fig. 4 und 5 wird, muß bedacht werden, daß der Primärstrahl nur ein Element df der Oberfläche beleuchtet, und daß die Strahlen im Kristall dort ihren Ursprung haben. Die Projektion von df längs der Oberfläche ist Null, hier strömt also nach der Definition von $\mathfrak{S}$ keine Energie. Mit der Annäherung an $\mathfrak{s}_0$ andererseits wird der Energiestrom wegen der starken Absorption sehr klein. So entsteht Fig. 6: auch im Bragg-Fall bleibt nach starker Absorption ein Teil des Fächers übrig, aber nicht nahe der reflektierenden Netzebene, sondern ungefähr in der Mitte zwischen der Netzebene und $\mathfrak{s}_0$. Wieder ist α_H mit Hilfe

der vollständigen Intensitätsfunktion an der Austrittsfläche — derselben wie im LAUE-Fall — berechnet worden, mit dem Unterschied, daß wegen der Experimente $\mu l = 16{,}5$ gewählt wurde. An der Austrittsfläche zerfallen die Wellenfelder wieder in ihre je zwei Komponenten. Die so entstehenden Reflexe mögen wie im LAUE-Fall mit R_0 und R bezeichnet werden.

2. Beobachtungen.

a) LAUE-*Fall.*

Die Versuche wurden nicht mit Cu—$K\alpha$- sondern mit Mo—$K\alpha$-Strahlung gemacht ($\lambda = 0{,}71$ Å, $\mu = 22$ [cm^{-1}]), denn die Fächerbildung sollte auf diese Weise deutlicher erkennbar werden. Zwar ist der Beugungswinkel nur noch etwa halb so groß — deshalb lassen sich die Kurven Fig. 1—6 für Mo-Strahlung schlechter darstellen — aber der Absorptionskoeffizient ist fast zehnmal kleiner; die Kristalldimensionen können folglich bei gleichbleibendem μl-Wert fast zehnmal größer sein. Das Kristallexemplar, ein Spaltstück, war sehr gut übernormal durchlässig, seine Durchlässigkeit ist früher gemessen worden (vgl. Kristall Fig. 3 in [*6*]).

Fig. 7 zeigt die experimentelle Anordnung im LAUE-Fall, verwirklicht mit Hilfe eines SEEMANN-Spektrographen. Der Eintrittspunkt E ist nahe an eine Kristallkante gerückt worden, damit der zwischen α_H und $\mathfrak{s}$ liegende Teil des von E ausgehenden Fächers nicht auf die im Bilde untere Kristallfläche zielt, sondern auf viel kürzeren Wegen die linke Fläche erreicht; dort können offenbar nur Strahlen parallel zu $\mathfrak{s}$ in den Außenraum abgegeben werden (Reflex R').

Fig. 9 zeigt das Ergebnis: rechts einen scharfen Primärfleck, nach links hin zwei erheblich breitere Reflexe R_0 und R, die etwa gleich stark sind, und einen Reflex R'. Die gegenseitigen Abstände dieser vier Linien und ihre Breiten bestätigen den Strahlengang der Fig. 7. Insbesondere ist R_0 etwas breiter als R, wie es den Projektionen des vom Fächer beleuchteten Bereichs der Austrittsfläche auf die Filme entspricht. — Es sei daran erinnert, daß P auf dem Film nicht von Mo—$K\alpha$-Strahlung erzeugt wird, sondern von den kurzwelligsten Komponenten nicht interferierender Bremsstrahlung, die den Kristall mit normaler Absorption durchqueren (vgl. ähnliche Versuche mit dünneren Kristallen [*7*]); monochromatische einfallende Strahlung könnte wegen der extrem hohen normalen Absorption keinen Primärfleck auf dem Film erzeugen. Der Primärfleck ist hier als Bezugslinie erwünscht. Unerwünschte Effekte andererseits ruft die Primärstrahlung nicht hervor; mit abnehmender Spannung an der Röhre verschwindet die durchgehende Primärstrahlung, während die Interferenzerscheinungen erhalten bleiben (vgl. Fig. 2 und 3 in [*6*]).

In den Diagrammen Fig. 9 läßt sich noch mehr beobachten. Erstens sind R_0 und R links scharf begrenzt, die Intensität fällt sprungweise ab. Hier wird die Kristallkante C abgebildet. Man könnte denken, die Intensität müsse beim Übergang von R zu R' ansteigen, weil die Wege im Kristall sogleich nach Überstreichen der Kante C viel kürzer werden. Da dies aber nicht zutrifft, vermuteten wir, die linke Kristallfläche in Fig. 7 strahle nur einen Teil der aus dem Innern kommenden Energie nach außen ab und werfe einen Teil ins Innere zurück. Fig. 11 stellt den Vorgang dar, unter Vergrößerung der Winkel zwischen Strahlen und Oberfläche. Die Theorie der Wellenfelder (P. P. Ewald, M. v. Laue) enthält die Möglichkeit dieses Strahlengangs, wie H. Wagner demnächst näher ausführen wird. Der Strahl $\mathfrak{S}_2$, der nach Fig. 2 ebenso absorbiert wird wie $\mathfrak{S}_1$, erreicht die untere Fläche und zerfällt in seine Komponenten, die zu den Reflexen R_0 und R hinzukommen.

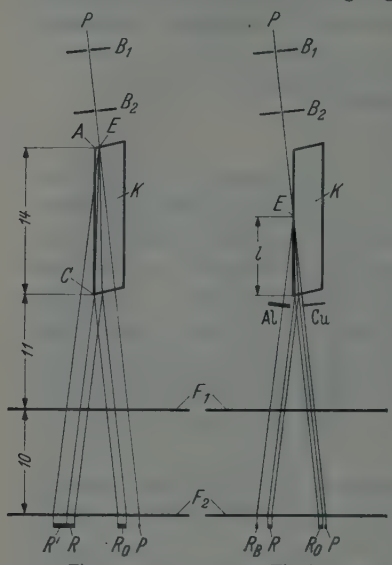


Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 7. Experimentelle Anordnung im Laue-Fall. P Strahlen einer Mo-Antikathode (wirksame Breite des Strichfokus 0,1 mm). B_1, B_2 Spaltblenden, 0,1 mm geöffnet; außerdem eine Streustrahlungsblende nahe am Kristall. $\overline{B_1B_2} = 230$ mm, $\overline{B_2E} = 45$ mm. K Kalkspatkristall $14 \times 14 \times 2{,}7$ mm. A, C Kristallkanten. E Eintrittspunkt der Strahlung. F_1, F_2 Filme (die eingezeichneten Abstände sind in mm angegeben). Eingezeichnet ist der analog Fig. 3 mit $\mu = 22$ [cm^{-1}], $l = 1{,}4$ cm, $\mu l = 31$ berechnete Fächer α_B; er ist so gezeichnet, daß er die Kante C berührt.

Fig. 8. Experimentelle Anordnung im Bragg-Fall. Al Aluminiumblech, 5 mm dick, Schwächungsfaktor 1150. Cu Kupferblech. Eingezeichnet ist die berechnete Lage des erwarteten Fächers und seine berechnete Halbwertsweite bei $l = 0{,}75$ cm, $\mu l = 22 \cdot 0{,}75 = 16{,}5$.

Ist dies richtig, so sollten R_0 und R, wenn $\overline{AE}$ in Fig. 7 verkleinert wird, schmaler und heller werden. Fig. 12 zeigt das Ergebnis einer Verschiebung des Kristalls nach rechts: der linke Rand von R_0 und R ist, verglichen mit Fig. 9, nach rechts gerückt, und die Intensität in beiden Reflexen ist gestiegen.

Man beobachtet zweitens einen starken Anstieg der Intensität nach dem linken Rand des Reflexes R' hin. Bei der Berechnung dieses Anstiegs, die noch nicht durchgeführt ist, wird die partielle Reflexion nach Fig. 11 berücksichtigt werden müssen: der Theorie zufolge wird mit zunehmendem Winkel ε weniger reflektiert, mehr nach außen abgestrahlt.

Drittens zeigen R_0 und R eine Feinstruktur. Fig. 13 gibt das bisher beste bei Aufnahmen dieser Art erhaltene Diagramm wieder. Besonders in R erkennt man feine, senkrechte Linien in dichter Folge. Auf Grund zahlreicher Beobachtungen an verschiedenen Kalkspatexemplaren nehmen

wir an, die verwendete Kristallplatte sei aus Schichten parallel zur Spaltfläche AC aufgebaut, und diese Schichten seien in bezug auf anomale Absorption etwas verschieden. Gerade die, nach ihrer übernormalen Durchlässigkeit beurteilt, besten Exemplare — nur wenige

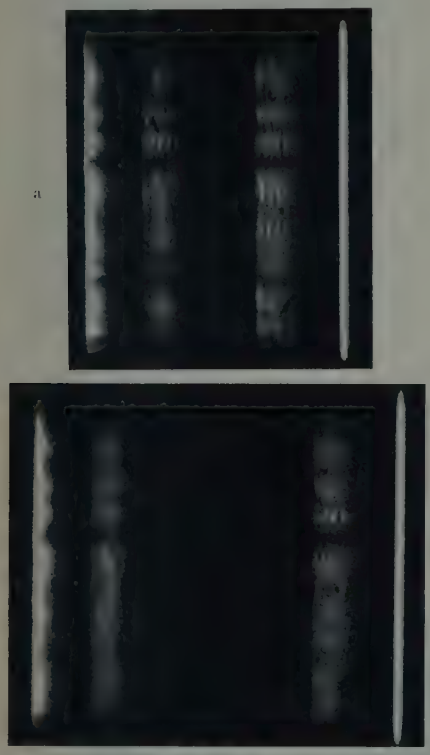


Fig. 9 a u. b.

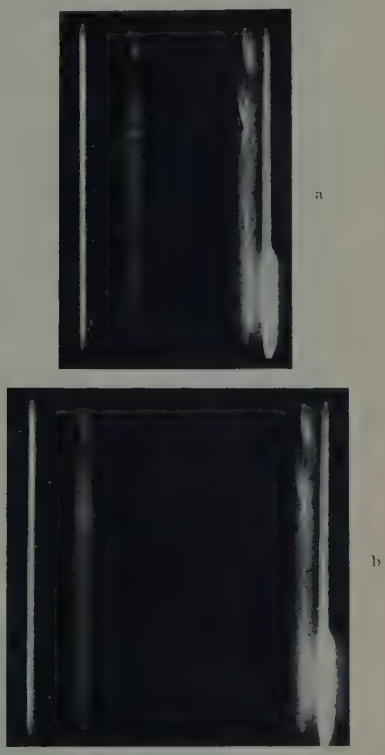


Fig. 10 a u. b.

Fig. 9 a u. b. Diagramm nach Fig. 7 mit $\overline{AE} \cong 0{,}4$ mm, sechsfach vergrößert; oben Film 1, unten Film 2. 34 kV, 10 mA, 190 min (gilt für alle Aufnahmen).

Fig. 10 a u. b. Diagramm nach Fig. 8, sechsfach vergrößert. Der Primärstrahl (rechts) ist nur im oberen Teil durch Cu geschwächt. Auch dort bedeckte das Blech den Strahl nicht ganz, sondern nur bis zu einer im Bild vertikal verlaufenden, sehr dünnen dunklen Linie. Der anschließende Reflex R_0 war also sicher nicht verdeckt. Die Länge l betrug bei dieser Aufnahme etwa 0,65 cm, war somit nicht ganz so groß wie in Fig. 8 vorausgesetzt.

unter rund 100 geprüften — zeigten diese Feinstruktur und zwar jeweils nur bei Reflexion an einer der drei kristallographisch identischen Netzebenen. Um die Schichten getreu abzubilden, wird der doppelseitige Röntgenfilm senkrecht zu den auffallenden Strahlen orientiert werden müssen.

Die breiten dunklen Streifen, die die Bilder in horizontaler Richtung durchziehen, dürften ebenfalls auf Unvollkommenheiten des Gitters

beruhen, sind aber noch nicht geklärt. Diese Fehler haben doch auch eine positive Bedeutung. Das Gitter wird in der Nähe der Kristalloberfläche gestört sein, schon infolge des Spaltens. Daher ist mit einem

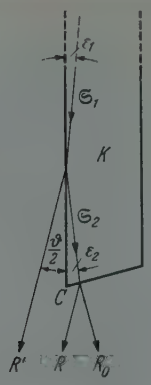


Fig. 11. Partielle Reflexion eines Strahls $\mathfrak{S}_1$ an der Kristalloberfläche. R', R_0, R Beiträge zu den entsprechenden Reflexen der Fig. 7. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, wenn die Oberfläche zur reflektierenden Netzebene parallel ist (Theorie der Wellenfelder).

Fig. 12. Nachweis der Reflexion von Fächerstrahlen an der Kristalloberfläche. Laue-Fall nach Fig. 7 mit $\overline{AE} \cong 0{,}1$ mm; oben ein Ausschnitt aus Film 1 der Fig. 9, ebenso kopiert wie das untere Bild.

Mosaikkristallreflex zu rechnen, der am linken Rand von R' erscheinen müßte. Da aber die dunklen Querstreifen sich bis zu diesem Rand hin erstrecken, beweisen sie, daß der Strahlenfächer dominiert.

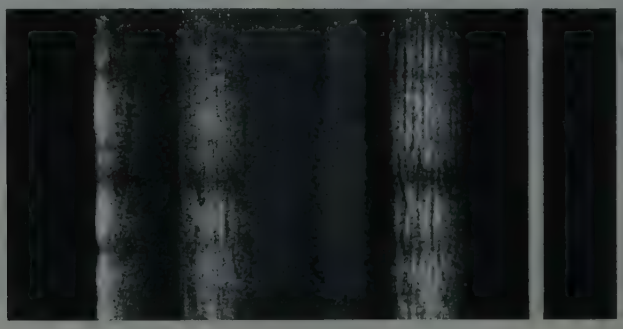


Fig. 13. Feinstruktur der Reflexe. Zehnfache Vergrößerung eines Diagramms in der Art der Fig. 7 (die linke Hälfte ist ein wenig durch Streustrahlung gestört).

b) Bragg-*Fall.*

Das Aluminiumblech Al in Abb. 8 sollte einmal Streustrahlung abschirmen, die von der beleuchteten Oberfläche ausgehen konnte, sodann reduzierte es den Bragg-Reflex soweit, daß Überstrahlung des Films vermieden wurde. Ebenso war es hier zweckmäßig, obwohl nicht un-

bedingt erforderlich, den Primärstrahl nach Durchquerung des Kristalls zu schwächen.

Die Diagramme Fig. 10 zeigen außer dem Primärstrahl und dem BRAGG-Reflex die beiden Reflexe R_0 und R. Auch hier ist die Fächerbildung an der Breite der Reflexe deutlich zu erkennen. Der Konstruktion in Fig. 8 entsprechend liegen P und R_0 nahe beisammen, R und R_B weit getrennt. Im Gegensatz zum LAUE-Fall ist hier R_0 deutlich stärker als R. Nach der Theorie muß das so sein, denn die Strahlen, die nach Fig. 8 den Kristall durchqueren, weichen von der Netzebene nach $\mathfrak{s}_0$ hin relativ stark ab. Nun entsteht $\mathfrak{S}$ nach v. LAUE aus der Vektoraddition der Intensitäten I_0 und I_h der beiden Einzelwellen (die als solche im Gitter nicht existieren, sondern zusammen das Wellenfeld bilden): $\mathfrak{S} \sim I_0 \mathfrak{s}_0 + I_h \mathfrak{s}$. $\mathfrak{S}$ weist also parallel zur Netzebene, wenn $I_0 = I_h$, es rückt näher an $\mathfrak{s}_0$ heran, wenn $I_0/I_h > 1$. Da ferner I_0 und I_h im Außenraum dieselben sind wie im Kristall, so muß im vorliegenden Fall die Intensität in R_0 größer als in R sein.

Auch im BRAGG-Fall zeigen R_0 und R Feinstruktur.

Rückt man E in Fig. 8 nach oben, so daß l wächst, so werden die Abstände $\overline{PR_0}$ und $\overline{RR_B}$ größer. Die Experimente bestätigen dies. R_0 läßt sich von P dann auch ohne Absorber trennen.

Zur quantitativen Prüfung der Theorie wird gehören, die Energien von R_0 und R mit R_B zu vergleichen, wie es früher schon im LAUE-Fall geschehen ist [*6*].

c) Ergänzungen zu beiden Fällen.

In den Fig. 9 und 10 sind alle vom Strahlenfächer erzeugten Reflexe auf Film 1 ebenso breit wie auf Film 2. Divergent ist die Strahlung also zweifellos nur im Kristall; von der Oberfläche gehen parallele Strahlen aus. Wie die nähere Betrachtung zeigt, ist aber die Feinstruktur auf Film 1 immer schärfer gezeichnet als auf Film 2; dies weist doch auf schwach divergierende Strahlung hin. In der Tat ist ja wegen der Wellenlängenspanne der $K\alpha$-Strahlung und der Fokus- und Blendenlängen mit Divergenz sowohl in der Waagrechten wie in der Senkrechten zu rechnen.

Die Formeln der Theorie lehren, daß die Voraussetzung, nur einer der vier Fächer sei zu berücksichtigen, zwar für die mit Cu$-K\alpha$-Strahlung durchgeführten Rechnungen brauchbar ist, aber nicht bei Anwendung von Mo$-K\alpha$. Vielmehr dringt, wenn die einfallende Strahlung unpolarisiert ist, außer dem Fächer mit senkrecht zur Fächerebene schwingender elektrischer Feldstärke noch ein Fächer mit in dieser Ebene schwingender Feldstärke durch den Kristall und zwar sowohl im LAUE-Fall bei $\mu l = 31$ wie im BRAGG-Fall bei $\mu l = 16{,}5$. Die beiden

Fächer sind bezüglich Lage und α_H-Wert jedenfalls einander sehr ähnlich; an der Intensität in den Reflexen (R_0 und R) etwa in Fig. 9 sind sie verschieden, nämlich im Verhältnis 2:1, beteiligt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stadt Berlin sind wir für finanzielle Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] Laue, M. v.: Acta Cryst. **2**, 106 (1949). — [2] Laue, M. v.: Acta Cryst. **5**, 619 (1952). — [3] Borrmann, G.: Naturwiss. **42**, 67 (1955). — [4] Borrmann, G., u. H. Wagner: Naturwiss. **42**, 68 (1955). — [5] Borrmann, G.: Naturwiss. **38**, 330 (1951). — [6] Borrmann, G.: Z. Physik **127**, 297 (1950). — [7] Laue, M. v.: Proc. of the Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Gothenburg 1952, S. 215.

Professor Dr. G. Borrmann, Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 415—432 (1955).

Aus dem Institut für Angewandte Physik, Erlangen.

Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen.

Von

G. Heiland.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. Mai 1955.)

Der Zustand der Oberfläche kann im Temperaturbereich von 90 bis 300° K den Leitwert synthetischer ZnO-Kristalle entscheidend beeinflussen. Dies ergibt sich aus der Wirkung von Sauerstoff und von Bestrahlung mit Licht (Grundgitterabsorption) oder mit Elektronen.

Der Sauerstoff wird an der Oberfläche adsorbiert. Hierbei entzieht er einer gutleitenden Oberflächenschicht Elektronen und kann den Leitwert des Kristalles bei 90° K um Größenordnungen herabsetzen. Die reversible Zunahme des Leitwertes während der Bestrahlung hängt ab von dem durch die Adsorption von Sauerstoff eingestellten Dunkelleitwert. Auch kann die Gasbeladung durch die Bestrahlung geändert werden.

1. Einleitung.

Als Halbleiter sind neben den Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems und den intermetallischen Verbindungen die Oxyde und Sulfide von besonderem Interesse. Das Zinkoxyd* zeigt neben den typischen Halbleitereigenschaften (n-Leiter) auch lichtelektrische Leitung und Lumineszenz. Mit Eigenleitung ist bei einem Bandabstand von etwa 3 eV in dem hier betrachteten Temperaturbereich von 90 bis 600° K nicht zu rechnen (Absorptionskante bei 3,2 eV). Die Leitfähigkeit von ZnO kann durch die Einwirkung von Sauerstoff herabgesetzt und durch reduzierende Behandlung erhöht werden. Die bisher untersuchten Proben bestanden meist aus gepreßtem und gesintertem Pulver oder aus dünnen aufgedampften Schichten. Sie waren also polykristallin. Hierbei erhob sich immer wieder die Frage, welche Eigenschaften auf die Korngrenzen und die große wirksame Oberfläche solcher Proben zurückzuführen sind, und welche als Volumeneffekte gedeutet werden können. Zur Klärung dieses Problems wurden des öfteren an verschiedenen Substanzen, z. B. an dünnen PbS-Schichten, Leitwertmessungen mit Hochfrequenz unternommen (kapazitiver Kurzschluß schlechtleitender Korngrenzen). Es zeigte sich, daß es schwierig ist, hierbei zu einem eindeutigen Ersatzschaltbild und einer klaren Trennung von Volumen- und Oberflächeneffekten zu gelangen [*21*]. Ein anderer Weg bietet sich

* Literatur über ZnO bei [*2*], [*8*], [*1*].

in der Untersuchung von Einkristallen, da bei ihnen Störungen durch Korngrenzen in der Strombahn nicht in dem Maße wie bei polykristallinen Proben zu erwarten sind. Außerdem ist die Größe der Oberfläche bekannt. Durch Oxydation von Zinkdampf können seit einiger Zeit ZnO-Kristalle hergestellt werden [*10*]. An ihnen wurde die Wirkung von Sauerstoff sowie von Licht- und Elektronenbestrahlung auf den elektrischen Leitwert untersucht.

2. Eigenschaften der Einkristalle und Kontaktfragen.

Die Einkristalle (Wurtzitgitter) wachsen in Form sechsseitiger Prismen („Bleistifte") mit Durchmessern von etwa 0,3 mm und Längen von etwa 10 mm. Daneben treten auch Kristalle in Form von Blättchen auf. Ihre Breite beträgt 0,2 bis 0,5 mm, ihre Dicke etwa 0,1 mm, während die Länge 10 mm erreichen kann. Durch Prüfung mit Polarisationsmikroskop und Röntgenlicht zeigte sich, daß auch hier Einkristalle vorliegen. Bei den untersuchten Blättchen lag die *c*-Achse in der Blättchenebene und bildete mit der Längsachse nur einen kleinen Winkel bis zu 11°. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde kein Unterschied in den elektrischen Eigenschaften der sechsseitigen Prismen und der Blättchen gefunden. Die Kristalle sind farblos, klar durchsichtig und zeigen glatte reflektierende Oberflächen. Absorptionsmessungen an Kristallen, die nach dem gleichen Verfahren gezogen waren, ergaben auf der langwelligen Seite der Absorptionskante und im sichtbaren Spektralbereich keinen Hinweis auf Verunreinigungen ([*10*], Fig. 4, A).

Im folgenden wird nicht die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle, sondern der Leitwert (Kehrwert des Widerstandes) für den Elektrodenabstand von 1 mm angegeben. Denn aus den Messungen ergab sich, daß die Leitfähigkeit nicht homogen im Kristall verteilt ist. Die Oberfläche verhält sich anders als das Innere. Außerdem scheint die Dichte der Donatoren auch im Inneren räumlichen Schwankungen zu unterliegen. Die Donatoren werden bei der Züchtung des Kristalles eingebaut und liefern die Elektronen der Dunkelleitfähigkeit. Diese lag bei 293° K zwischen 10^{-2} und $1\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Leitwert wurde entweder aus dem Strom und der angelegten Spannung bestimmt, oder mit Hilfe aufgesetzter Potentialsonden. Im ersten Falle wurden Platinelektroden mit etwa 0,5 mm Abstand aufgedampft. Um die Oberfläche zu reinigen, wurde der Kristall bei Beginn des Aufdampfens mit Wechselstrom durch Joulesche Wärme auf etwa 800° K erhitzt. Die nähere Begründung dieses Verfahrens ergibt sich in Abschnitt 5. Das Vakuum blieb während des Aufdampfens unter 10^{-5} Torr. Der Mittelteil der Kristalle war hierbei durch eine herumgelegte Platinfolie abgedeckt. Die Bedampfung erfolgte gleichzeitig von oben und unten, so daß die Elektroden um den Kristall herumliefen. Das elektrische Feld lag also bei den sechs-

seitigen Prismen parallel zur c-Achse und bildete bei den Blättchen mit ihr einen Winkel bis zu 11°. Fig. 1 soll eine Vorstellung von den mit Elektroden versehenen Kristallen geben. Die Platinschichten hafteten gut, und die Kristalle zeigten keine Gleichrichtung. Orientierende Messungen bei 293° K mit einer beweglichen Sonde sprachen für einen sperrfreien Kontakt. Ein Beispiel für Strom-Spannungskurven gibt Fig. 2 (Elektrodenabstand 0,4 mm). Bei Steigerung der angelegten Spannung treten schließlich Abweichungen von der Proportionalität auf. Bei größerem Elektrodenabstand ist das OHMsche Gesetz bis zu höheren Spannungen gültig. Die Messungen dieser Arbeit wurden stets im OHMschen Bereich durchgeführt. Trotzdem könnte die Einwirkung von Gasen und von Licht- oder Elektronenbestrahlung auf den Leitwert durch Veränderung der Übergangswiderstände an den Elektroden erfolgen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurden Sondenmessungen vorgenommen und alle beobachteten Effekte nachgeprüft. Ein Schema der Sondenmessungen gibt Fig. 1 in [*1*] wieder.

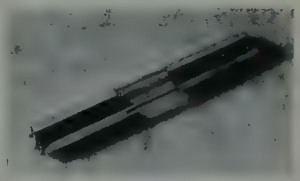


Fig. 1. ZnO-Kristall (sechsseitiges Prisma) mit aufgedampften Platinelektroden, Abstand 0,5 mm.

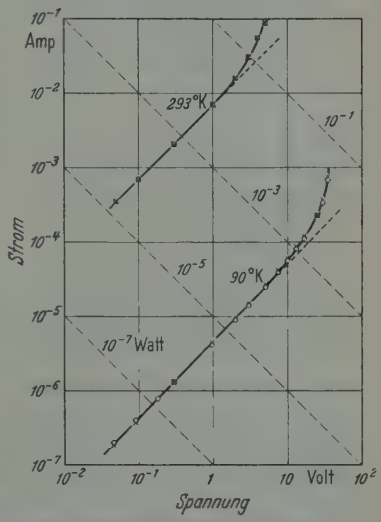


Fig. 2. Prüfung des OHMschen Gesetzes. Aufgedampfte Platinelektroden, Abstand 0,4 mm. Bei × ist das Vorzeichen der Spannung gegenüber o umgekehrt.

3. *Vakuumapparatur.*

Während der Messung des Leitwertes befand sich der Kristall im Vakuum (etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, Ionisationsmanometer). Die wesentlichen Teile der Apparatur sind in Fig. 3 wiedergegeben. Der Deckel des Messingtopfes ist abnehmbar (Gummidichtung) und trägt zwei Kühltöpfe aus Kupfer. Diese können durch Warmluft oder Tauchsieder bis auf etwa 650° K erwärmt werden. Der Kühltopf 1 ist durch einen Schliff um seine Längsachse drehbar. Er trägt an einem Kupferarm den ZnO-Kristall, der durch eine Drehung entweder vor die oberste Blendenöffnung der Elektronenkanone (Fig. 3a) oder vor den Spiegel zur Lichtbestrahlung (Fig. 3b) gelangt. Ferner ist es möglich, durch Drehung des ersten Kühltopfes einen kleinen FARADAY-Käfig aus Kupfer zur Messung des Strahlstromes vor die Elektronenkanone zu bringen. Um sicherzustellen, daß

der Kristall die Temperatur des Kühltopfes annimmt, trägt der schwenkbare Arm eine Abschirmung aus Kupferblech. Sie enthält eine Öffnung für Licht- und Elektronenbestrahlung. Über dieser Öffnung ist der Kupferarm senkrecht durchbohrt. Mit Hilfe zweier Fenster im Deckel kann so die Lumineszenz des Kristalles beobachtet und die Justierung geprüft werden. Der Kühltopf 2 trägt eine feste Blende, die Öffnungen für Licht- und Elektronenbestrahlung enthält und zugleich als zweite Anode der Elektronenkanone dient. Diese Blende soll die Kondensation von Restdämpfen auf dem Kristall verhindern. Sie wird daher bereits während des Ausheizens von Kristall und Kühltopf 1 (600° K) mit flüssiger Luft gekühlt (vgl. Abschnitt 4). Nur zur Bestrahlung wird der Kristall kurz vor die Blendenöffnungen gedreht. Bei Elektronenbestrahlung kann die Anwesenheit von Fettdämpfen zu festhaftenden Oberflächenschichten führen [*19*]. Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, das an dem schwenkbaren Arm befestigt ist.

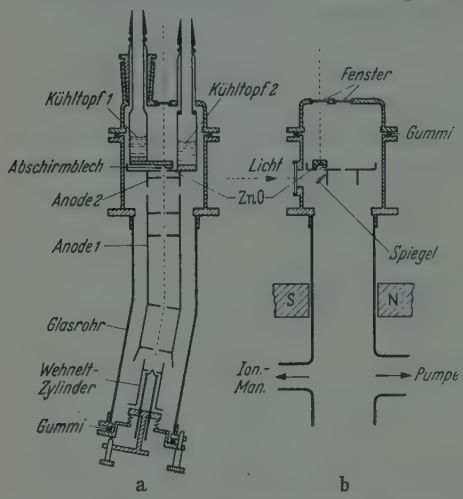


Fig. 3a u. b. Schema der Vakuumapparatur. a Schnitt durch die Kühltöpfe und die Elektronenkanone; b Schnitt senkrecht dazu, Anordnung bei Lichtbestrahlung.

Die Lichtbestrahlung erfolgte mit dem durch ein Quarzprisma einfach spektral zerlegten Licht einer Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram HBO 200). Das Streulicht aus dem sichtbaren Spektralbereich unterdrückte ein UV-Filter. Die Bestrahlungsstärke wurde über ein Thermoelement mit einer Hefner-Lampe verglichen und durch Einschalten von Siebblenden variiert. Das Licht tritt durch ein Quarzfenster ein, wird durch einen Spiegel nach oben umgelenkt und trifft durch eine Öffnung der großen gekühlten Kupferblende auf den Kristall, falls der Schwenkarm passend gedreht ist.

An den Messingtopf ist ein Glasrohr angekittet, das die Elektronenkanone enthält. Am unteren Ende des Glasrohres sitzt ein Messingflansch. Er trägt den abnehmbaren Boden (Gummidichtung), auf dem sowohl Wehnelt-Zylinder und Kathode, als auch Anode 1 (mit Porzellanstäben) befestigt sind. Durch Pressen der Gummidichtung mit drei Schrauben kann dieses System auf Anode 2, die am Kühltopf 2 hängt, während des Betriebes justiert werden. Wehnelt-Zylinder und Kathode

sitzen auf einer Platte, die durch einen eingelöteten Federungskörper gegen den Boden beweglich ist. Sie können mit drei Schrauben auf Anode 1 justiert werden. In Anode 1 lenkt ein transversales Magnetfeld den Elektronenstrahl um etwa 10° ab. Hierdurch werden Ionen und neutrale Teilchen sowie das Kathodenlicht vom Kristall ferngehalten. WEHNELT-Zylinder und Anode 1 sind aus Bronzeblech punktgeschweißt. Die Blende im WEHNELT-Zylinder und die erste Blende in Anode 1 bestehen aus Molybdän, Anode 2 und die weiteren Blenden aus Kupfer.

Die Spannung zwischen den Sonden zeigte ein Elektrometerverstärker an (schwingender Kondensator). Eine Sonde war mit dem geerdeten Vakuumtopf und dieser mit dem Erdanschluß des Elektrometers verbunden. Um Störungen zu vermeiden, war daher nicht nur die Leitung von der zweiten Sonde zum Elektrometer, sondern auch der äußere Stromkreis mit einer geerdeten Abschirmung versehen. Bei Registrierung des Einflusses von Licht- oder Elektronenbestrahlung wurde der Vorwiderstand groß gegen den Kristallwiderstand gewählt, so daß der Strom unabhängig vom Zustand des Kristalles war. Die zeitliche Veränderung der Sondenspannung zeichnete dann ein an das Elektrometer angeschlossenes Spiegelgalvanometer photographisch auf. Im Rahmen der Arbeit wurden 17 verschiedene ZnO-Kristalle mit reproduzierbaren und übereinstimmenden Ergebnissen untersucht.

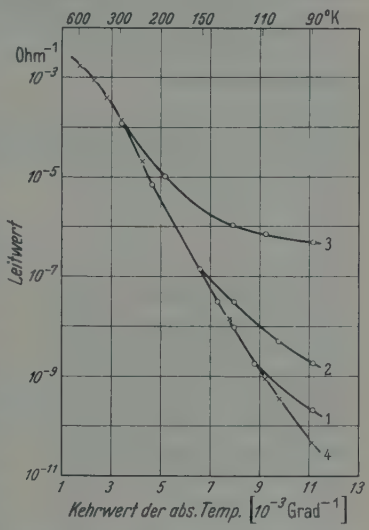


Fig. 4. Leitwert eines ZnO-Kristalles (Blättchen, Querschnitt $4{,}7 \times 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ cm²) als Funktion der Temperatur, gemessen im Vakuum nach: *1* Einwirkung von Luft oder Sauerstoff bei 293° K; *2* Ausheizen im Vakuum 500° K 10 min; *3* Ausheizen im Vakuum 600° K 10 min; *4* Ausheizen im Vakuum 1100° K 10 sec.

4. Einfluß von Sauerstoff auf den Leitwert.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden zunächst Untersuchungen über den Einfluß von Sauerstoff auf den Leitwert der ZnO-Kristalle ausgeführt. Über die ersten Ergebnisse ist bereits berichtet worden [*1*]. Da die gefundenen Zusammenhänge für das Verständnis des folgenden wesentlich sind, werden sie kurz an einem neuen Beispiel in Fig. 4 dargestellt.

Bringt man einen ZnO-Kristall ins Vakuum, so mißt man von Zimmertemperatur bis zur Temperatur des flüssigen Sauerstoffs beliebig wiederholbar die Kurve 1. Erwärmt man den Kristall etwa 10 min lang auf 600° K, so mißt man anschließend im gleichen Vakuum Kurve 3,

die durch kurzzeitiges Einwirken von trockenem Sauerstoff (1 mm Druck, 2 min) bei 293° K wieder in Kurve 1 übergeht. Erneutes Ausheizen bringt wieder Kurve 3. Wird hierbei der Kristall nur auf 500° K 10 min lang erwärmt, so folgt Kurve 2. Auch bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf den ausgeheizten und auf 90° K abgekühlten Kristall tritt ein Absinken des Leitwertes auf. Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff kann beseitigt werden durch ein 10 sec dauerndes Erhitzen auf 1100° K im Vakuum (JOULEsche Wärme, durch Wechselstrom im Kristall erzeugt). Es ergibt sich dann Kurve 4, die weder durch Ausheizen bei 600° K noch durch Sauerstoffbehandlung verändert wird. Durch kurzzeitiges Erhitzen in Wasserstoff kann die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff wieder hergestellt werden. Ein reversibler Wechsel zwischen Kurven ähnlich 1 und 3 wird dann wieder möglich, während kurzzeitiges Erhitzen im Vakuum auf hohe Temperaturen abermals zu Kurve 4 führt. Das OHMsche Gesetz wurde nach Vorbehandlung entsprechend den Kurven 1, 3 und 4, ähnlich wie in Fig. 2, bei 90° K nachgeprüft.

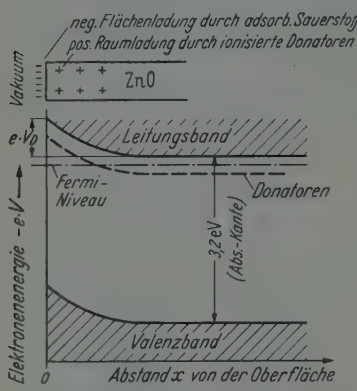


Fig. 5. Energieschema eines ZnO-Kristalles mit adsorbiertem Sauerstoff (gleichmäßige Donatorendichte). Darüber Skizze der Ladungsverteilung. Dieses Modell diente zur Abschätzung der Randschichtdicke.

5. *Diskussion des Sauerstoffeinflusses.*

Der Sauerstoff wirkt bei Zimmertemperatur oder sogar bei noch tieferen Temperaturen auf die Kristalle ein und senkt in Minuten den Leitwert um Größenordnungen. Nach unseren Erfahrungen muß in diesem Temperaturbereich eine Diffusion von Sauerstoff im ZnO-Gitter ausgeschlossen werden. Die Bindung der durch die Sauerstoffwirkung verschwindenden Leitungselektronen kann also nur an der Oberfläche erfolgen. Die Adsorption von Sauerstoff [*5*] und ihr Einfluß auf die Leitfähigkeit polykristalliner ZnO-Proben [*12*] wurden bereits mehrfach diskutiert. Der hierbei gebildeten negativen Oberflächenladung steht eine positive Raumladung von ionisierten Donatoren gegenüber [*11*], [*13*], [*14*]. Aus der durch die Einwirkung des Sauerstoffs verschwundenen Leitfähigkeit läßt sich die Dichte der Oberflächenladung abschätzen. Unter der plausiblen Voraussetzung, daß die Spannung V_D über der Verarmungsrandschicht kleiner als 1 V ist, ergibt sich daraus mit Hilfe der SCHOTTKYschen Theorie [*15*] eine obere Grenze für die Dicke d der Randschicht (Fig. 5). Sie liegt bei 10^{-4} bis 10^{-6} cm [*1*]. Zugleich folgt aus dieser Abschätzung, daß die Dichte der Donatoren an der Oberfläche

gegenüber dem Inneren erhöht sein muß. Denn der Leitwert des Kristalles (Gesamtquerschnitt etwa $5 \cdot 10^{-4}\,cm^2$) sinkt um Größenordnungen, während der leitende Querschnitt bei Entstehung der Verarmungsrandschicht nur um weniger als den 10^2-ten Teil abnimmt. Im folgenden wird als gut- bzw. schlechtleitend eine Oberflächenschicht bezeichnet, deren Leitfähigkeit über bzw. unter der des Kristallinneren liegt. Ist die Beweglichkeit der Elektronen in der Oberflächenschicht geringer als im Kristallinneren infolge von Streuung an der Oberfläche [*16*] oder an den hier angereicherten Donatoren, so wird die obere Grenze für die Dicke der Randschicht noch weiter herabgesetzt. Im gleichen Sinne wirkt eine vor der Sauerstoffadsorption unvollständige Dissoziation der Störstellen. Die Abschätzung besagt, daß die Ladungstrennung zwischen ionisierten Donatoren und besetzten Oberflächenakzeptoren bei gegebener Flächendichte der Ladung nur über kleine Strecken erfolgen kann, sonst nimmt die Spannung zu hohe Werte an. Eine untere Grenze für die Dicke der gutleitenden Oberflächenschicht und der Verarmungsrandschicht ist damit noch nicht gegeben. Der Verlauf der Kurven 2 und 3 in Fig. 4 findet nun seine zwanglose Erklärung. Die Kristalle weisen bereits ohne besondere Vorbehandlung eine gutleitende Oberflächenschicht auf, die eine geringere Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit besitzt als das Innere des Kristalles*. Bei tiefen Temperaturen fließt der Strom dann praktisch nur an der Oberfläche (in „Reichweite des Sauerstoffes"). Durch die Adsorption werden die Leitungselektronen dieser Oberflächenschicht gebunden (Chemisorption) (Fig. 4, Kurve 1), beim Wegheizen des Sauerstoffes werden sie wieder frei. Glühen des Kristalles im Vakuum beseitigt nicht nur den Sauerstoff, sondern auch die Anreicherung von Donatoren an der Oberfläche (Fig. 4, Kurve 4). Durch Erhitzen in Wasserstoff wird die gutleitende Oberflächenschicht wieder hergestellt. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß bereits bei der Herstellung der Kristalle Wasserstoff verwendet wird [*10*].

Ohne Sauerstoffbeladung oder andere Oberflächenzustände besteht also ein Konzentrationsgefälle der Leitungselektronen von der Oberfläche zum Inneren. Es tritt daher eine Diffusionsspannung auf, so daß die Oberfläche positiv gegenüber dem Inneren wird. Die Diffusionsspannung der Verarmungsrandschicht bei Sauerstoffbeladung zeigt das entgegengesetzte Vorzeichen. Bei allen Kurven in Fig. 4, die über der

* Ähnlich, wie bei vielen Halbleitern, gilt auch beim ZnO in dem hier betrachteten Temperaturbereich im allgemeinen die Regel, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit um so geringer wird, je höher der Absolutwert der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur liegt. Das gilt nicht nur für dünne Schichten ([*7*], Fig. 12), sondern auch für Einkristalle ([*10*], Fig. 8), ([*1*], Fig. 2, Kurven 8 und 1). Bei großer Leitfähigkeit kann hier die Temperaturabhängigkeit sogar metallisch werden.

tiefsten liegen, muß ein Oberflächenbereich existieren, dessen Leitfähigkeit über der des Inneren liegt und dessen Potential $V(x)$ daher positiver als das des Kristallinneren ist. Es gilt bei BOLTZMANN-Gleichgewicht:

$$V(x) = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{n(x)}{n_i}\right). \tag{1}$$

Hierbei bedeutet $n(x)$ die Konzentration der Leitungselektronen als Funktion des Abstandes x von der Oberfläche des Kristalles. Im Inneren gilt $n(x) = n_i$. Für die gutleitende Oberflächenschicht sollen zwei Modelle diskutiert werden: Die zusätzlichen Donatoren sind entweder

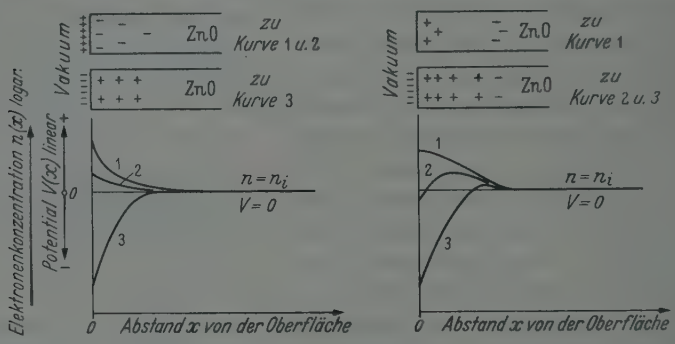


Fig. 6a u. b. Schematischer Verlauf des Potentials $V(x)$ und der Elektronenkonzentration $n(x)$ an der Oberfläche eines ZnO-Kristalles mit gutleitender Oberflächenschicht. a Adsorbierte Donatoren. b Eingebaute Donatoren, Schichtdicke vergleichbar mit der der Verarmungsrandschicht. Konzentrationsgefälle der Donatoren von der Oberfläche zum Inneren. Kurven: *1* ohne Sauerstoffbeladung; *2* mit schwacher Sauerstoffbeladung; *3* mit stärkerer Sauerstoffbeladung. Die Verteilung der Raum- und Flächenladungen ist ebenfalls schematisch dargestellt.

nur adsorbiert oder im Kristallgitter in der Nähe der Oberfläche eingebaut. Bei den adsorbierten Donatoren kann es sich um Zink- oder Wasserstoffatome handeln. Die an das ZnO abgegebenen Elektronen bewegen sich dann infolge der entstehenden Diffusionsspannung nur in einer dünnen Oberflächenschicht. Der Verlauf von Potential und Elektronenkonzentration sowie die Verteilung der Raumladungen sind in Fig. 6a schematisch dargestellt. Die Wirkung des Sauerstoffs wird hier einer Ausschaltung einzelner adsorbierter Donatoren gleichkommen. Dies führt zu einer Absenkung der mittleren Elektronenkonzentration und des mittleren Potentials an der Oberfläche. Sind die Donatoren dagegen nicht adsorbiert, sondern im Gitter eingebaut, so ergibt sich etwa der in Fig. 6b gezeigte Verlauf von Potential und Elektronenkonzentration. Trotz der Adsorption von Sauerstoff und dem Auftreten einer Verarmungsrandschicht an der Oberfläche existiert noch eine gutleitende Zone mit geringer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Diese Zone beeinflußt daher trotz ihres kleinen Querschnitts bei tiefen

Temperaturen den Leitwert des Kristalles (Fig. 4, Kurven 1 und 2, ferner [*1*], Fig. 2, Kurven 5 und 7). Gegen das Bild der adsorbierten Donatoren spricht der Nachweis, daß bei hinreichenden Temperaturen, Wasserstoffdrucken und Zeiten durch einen Diffusionsprozeß im ganzen Volumen der Kristalle Erhöhung der Leitfähigkeit um Größenordnungen und Löschung der Lumineszenz eintreten [*6*], [*1*]. Auch wird die gutleitende Oberflächenschicht durch Ausheizen bei 600° K nur wenig beeinflußt. Es handelt sich also wahrscheinlich nicht um adsorbierte Zink- oder Wasserstoffatome (Fig. 6a), sondern um eine Erhöhung der Donatorenkonzentration in den oberflächennahen Schichten des ZnO-Kristalles (Fig. 6b). Die beiden hier besprochenen Modelle stellen Extremfälle dar. Ein Mittelweg scheint möglich in Gestalt einer sehr dünnen Schicht eingebauter Donatoren. Über die Art der durch die Wasserstoffbehandlung erzeugten Störstellen lassen sich allerdings noch keine Angaben machen. Während Erhitzen der Kristalle in Zinkdampf erhöhte Leitfähigkeit und Gelbfärbung bringt, steigt bei Erhitzen in Wasserstoff auch die Leitfähigkeit, aber die Kristalle bleiben farblos. Bei der Reduktion des ZnO entstehen zwar H_2O und Zn, aber das Quarzrohr befindet sich nur mit einem Ende, das den Kristall enthält, im Ofen. Die Reaktionsprodukte können daher laufend an den kalten Stellen des Rohres kondensieren. Der Zinkdampfdruck über dem Kristall kann daher nicht sehr groß werden. Das Auftreten einer Inversionsschicht unter dem Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs ist nicht wahrscheinlich; denn der Bandabstand beträgt mehr als 3 eV und das Fermi-Niveau liegt im Kristallinneren dicht unter dem Leitungsband (Fig. 5).

Die vorgeschlagene Deutung soll noch durch einige experimentelle Hinweise ergänzt werden. Der Sauerstoff wird im Vakuum bereits bei einer Temperatur von 600° K weggeheizt. Diese Beobachtung steht nicht in Widerspruch zu der Deutung des Zusammenhanges zwischen Leitfähigkeit σ und Sauerstoffdruck p bei 800 bis 1300° K durch Adsorption (polykristalline Proben, $\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4}}$) [*12*]. In diesem Falle handelt es sich um ein Gleichgewicht mit der Sauerstoffatmosphäre während der Leitfähigkeitsmessung. Dünne, durch Oxydation von aufgedampftem Zink entstandene, Schichten zeigen ähnliche Wirkungen des Sauerstoffes wie die Einkristalle. An diesen wurden die Erscheinungen erst bei tiefen Temperaturen gut beobachtbar wegen der Parallelschaltung des Kristallinneren zu den Oberflächenschichten. Bei den dünnen aufgedampften Schichten dagegen kommt der Einfluß des adsorbierten Sauerstoffes schon bei höheren Temperaturen zur Geltung. Ein Beispiel zeigt Fig. 7. Durch Ausheizen im Vakuum bei 500 bis 600° K kann die Leitfähigkeit um Größenordnungen steigen, nach Lufteinlaß bei Zimmertemperatur geht sie rasch zurück. Elektronenbeugung (Reflexion) an den dünnen Schichten zeigte Ringe, teilweise mit Fasertextur. Die

Oberfläche der Kristalle dagegen ergab in der gleichen Anordnung stets die Reflexe einer Einkristallstruktur. In keinem Fall wurden Ringe beobachtet, auch nach Erhitzen in Wasserstoff nicht.

In diesem Zusammenhang sind noch folgende Tatsachen von Interesse: Ein ZnO-Kristall ohne aufgedampfte Elektroden wird im Vakuum ausgeheizt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Gleichzeitig mit dem Einlassen von Sauerstoff tritt eine Zunahme des Widerstandes zwischen den Stromzuführungen auf (aufgedrückte Platinkontakte). Sie ist wesentlich größer als die von den Sonden angezeigte. Es muß sich also um Übergangswiderstände handeln, die durch Einwirkung des Sauerstoffes entstehen. Bei Abkühlung auf 90° K nehmen diese Kontaktwiderstände stärker zu als der mit Sonden gemessene Kristallwiderstand. Auf zwei Wegen ist eine Verbesserung des Kontaktes möglich, entweder durch kurze Beanspruchung mit der Entladung eines kleinen Kondensators oder durch Ausheizen bei 600° K, d.h. Entfernen des Sauerstoffs. Dünne isolierende Oberflächenschichten wurden auch an CdS-Kristallen beobachtet. Die Kontakte konnten, wie bei ZnO, durch kurzzeitiges Anlegen erhöhter Spannungen verbessert werden [18]. Ergebnisse ähnlich den in Fig. 4, Kurven 1 und 3, dargestellten erhielt MUSCHEID [17] an CdS-Kristallen im Temperaturbereich von 293 bis 700° K nach Erwärmen im Vakuum bzw. Einwirkung von Sauerstoff bei Zimmertemperatur. Auch hier scheint uns eine Deutung im Sinne eines Oberflächeneffektes möglich.

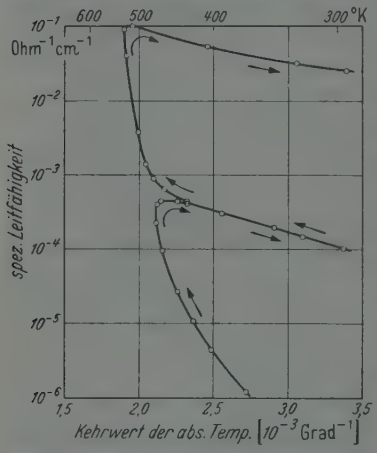


Fig. 7. Nichtstationäre Leitfähigkeit einer ZnO-Schicht bei Erwärmen im Vakuum auf Temperaturen über 400° K. Dicke $2 \cdot 10^{-5}$ cm, Goldelektroden, Quarzglas.

Bei der Abschätzung der Randschichtdicke wurde mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung gerechnet [1]. Eine Aussage über die Zusammensetzung der Randschicht aus diskreten Punktladungen ergibt sich nach [1]:

$$\frac{d}{a} = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e} V_D\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

wobei d = Dicke der Verarmungsrandschicht,
a = mittlerer Abstand der Donatoren,
V_D = Diffusionsspannung,
ν = Flächendichte der an der Oberfläche gebundenen Elektronen.

d/a gibt die mittlere Zahl der Lagen von Donatoren in der Randschicht an (vgl. Paßeffekte in Randschichten [15]). Mit den Werten aus [1]: $V_D < 1$ V, $\nu > 2{,}4 \cdot$

10^{12} cm^{-2} und $\varepsilon = 10$ wird $d/a < 6{,}5$. Aus dieser kurzen Abschätzung folgt, daß nur wenige Lagen von Donatoren in der Randschicht enthalten sein können und der Rechnung mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung daher ein stark vereinfachtes Bild zugrunde liegt.

6. Einfluß von Bestrahlung mit Licht und Elektronen auf den Leitwert.

Die Bestrahlung erfolgte im Vakuum und überdeckte stets die Ränder der aufgedampften Elektroden, bzw. die Sonden. Von den sechs Flächen der prismenförmigen Kristalle wurden zwei bestrahlt unter dem gleichen Einfallswinkel von 30°. Die Bestrahlungsstärke ist jedoch auf eine

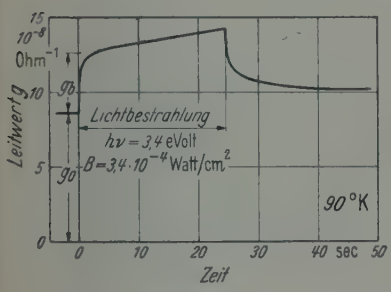


Fig. 8.

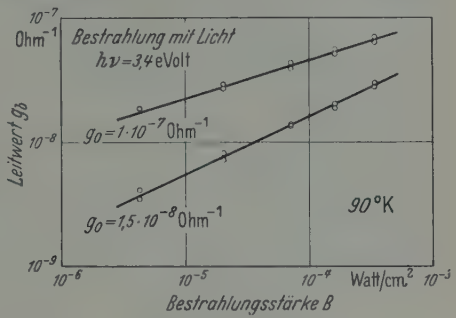


Fig. 9.

Fig. 8. Zunahme des Leitwertes während der Lichtbestrahlung. Umgezeichnete Registrierung, Sonden.

Fig. 9. Zusammenhang zwischen der Erhöhung g_b des Leitwertes durch Lichtbestrahlung und der Bestrahlungsstärke B für zwei verschiedene Dunkelleitwerte g_0 des gleichen Kristalles (sechsseitiges Prisma, Seitenlänge $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm). Sonden.

Ebene senkrecht zur Strahlrichtung bezogen. Die Kante der Grundgitterabsorption liegt im ZnO bei 0,385 μ [*3*], [*10*]. Das Licht der sichtbaren Hg-Linien bewirkte im gesamten zugänglichen Temperaturbereich keine meßbare Änderung des Leitwertes, dagegen trat bei Einstrahlung der Wellenlänge 0,366 μ (Grundgitterabsorption) und bei Kristalltemperaturen unter 160° K eine Zunahme des Leitwertes auf. Sie ging nach Abschalten der Bestrahlung wieder weitgehend zurück. Im folgenden bezeichnen wir mit g_b die Differenz zwischen dem stationären Leitwert des Kristalles während der Bestrahlung und dem Dunkelleitwert g_0. Fig. 8 stellt eine umgezeichnete Registrierung dar. Der Anstieg erfolgt schneller als der Abfall. Hierbei wurde der Leitwert vor Einschalten der Bestrahlung, g_0, durch Ausheizen des Kristalles bei 600° K, Einwirkung von Sauerstoff bei Zimmertemperatur und erneutes, mäßiges Ausheizen eingestellt. Bei einem Teil der Kristalle ging dem Einsetzen in die Vakuumapparatur eine Behandlung mit Wasserstoff bei 800° K voraus. Hierdurch lassen sich hohe Werte von g_0 erreichen. Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit des zusätzlichen Leitwertes g_b von der Bestrahlungsstärke. Die Steigung der Kurve liegt auch bei anderen Kristallen zwischen $^1/_2$

und $^1/_3$. Bereits aus dieser Figur ist zu ersehen, daß g_b auch von g_0 abhängt. In Fig. 10 ist diese Verknüpfung dargestellt. Messungen an vier Kristallen, die aus zwei verschiedenen Züchtungen stammten, sind eingetragen. Zwei waren als sechsseitige Prismen gewachsen und zwei als Blättchen. Aus Fig. 10 geht hervor, daß g_b mit g_0 über mehr als vier Größenordnungen von g_0 ansteigt. Die Steigung beträgt in doppeltlogarithmischer Auftragung etwa $^2/_3$. Nicht nur die bei 90° K, sondern auch die bei höheren Temperaturen (90 bis 160° K) gemessenen Wertepaare von g_b und g_0 lassen sich in die Reihe der Meßpunkte von Fig. 10 einordnen.

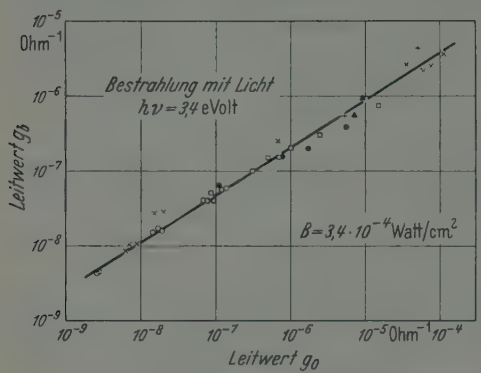


Fig. 10. Zusammenhang zwischen der Erhöhung g_b des Leitwertes durch Lichtbestrahlung und dem Dunkelleitwert g_0. ○ Kristall Nr. 7 (Blättchen) 90° K; □ Kristall Nr. 7 (Blättchen) 90 bis 163° K; × Kristall Nr. 22 (sechsseitiges Prisma) 90° K, Sonden, H_2-behandelt; ● Kristall Nr. 22 (sechsseitiges Prisma) 90 bis 128° K, Sonden, H_2-behandelt; + Kristall Nr. 26 (Blättchen) 90° K, Sonden; ▲ Kristall Nr. 27 (sechsseitiges Prisma) 90° K, Sonden, H_2-behandelt.

In ähnlicher Weise, wie bei der Einwirkung von Licht (vgl. Fig. 8), tritt auch bei der Bestrahlung mit Elektronen (Beschleunigungsspannung $U = 10^3$ V) ein zusätzlicher Leitwert g_b auf, der nach Abschalten der Bestrahlung wieder verschwindet. Der Zusammenhang zwischen dem Leitwert g_b und der Bestrahlungsstärke ist nach Fig. 11 ähnlich wie bei Lichtbestrahlung (Fig. 9). Auch zwischen g_b und g_0 scheint eine Beziehung zu bestehen, die der mit Lichteinstrahlung gefundenen entspricht. Bei nicht zu großen Bestrahlungsstärken kann die dem Kristall durch die Strahlelektronen zugeführte Ladung vernachlässigt werden. Entscheidend ist die durch die Strahlelektronen zugeführte Energie. Zur Prüfung dieser Tatsache ist es zweckmäßig, an Stelle von Bestrahlungsstärke und Leitwert einmal die Ströme aufzutragen. Fig. 12 zeigt die Stromverstärkung als Funktion des auf den Kristall treffenden Strahlstromes. Solange sie groß gegen 1 ist, kann eine Störung der Messung durch den abfließenden Strahlstrom nicht auftreten.

Der eben besprochene „schnelle Prozeß" geht nach Abschalten der Bestrahlung auch im Vakuum wieder zurück. Daneben wurde bei hinreichender Bestrahlungsstärke und nicht zu kurzer Dauer der Bestrahlung noch ein „langsamer Prozeß", ein träger Anstieg des Leitwertes, beobachtet. Er geht nach Beendigung der Bestrahlung nur teilweise oder überhaupt nicht zurück. In Fig. 8 ist diese Erscheinung angedeutet.

Da eine nähere Untersuchung noch fehlt, können hierzu nur orientierende Angaben gemacht werden. An Stelle der langsamen Zunahme wurde aber auch ein langsamer Abfall des Leitwertes während der Bestrahlung

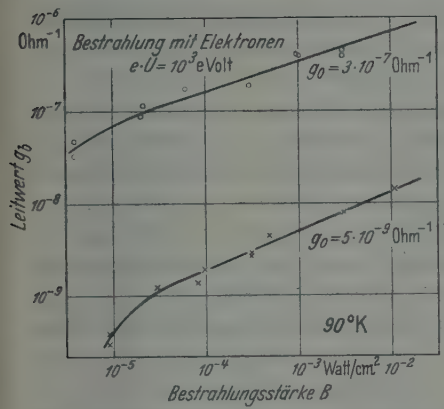


Fig. 11. Zusammenhang zwischen der Erhöhung g_b des Leitwertes durch Elektronenbestrahlung und der Bestrahlungsstärke B, gemessen an zwei Kristallen (Blättchen) mit verschiedenen Dunkelleitwerten g_0.

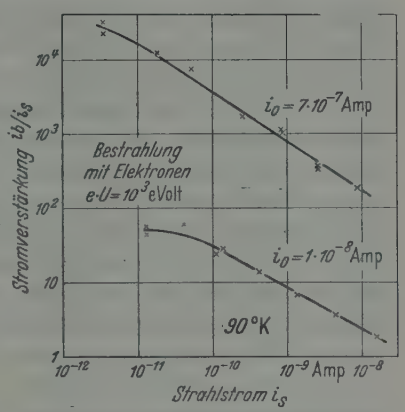


Fig. 12. Stromverstärkung i_b/i_s als Funktion des Strahlstromes i_s. Erhöhung des Stromes im Kristall während der Bestrahlung $= i_b$, Dunkelstrom $= i_0$, Spannung am Kristall 1 V, Elektrodenabstand 0,5 mm.

mit Elektronen bei tiefen Temperaturen beobachtet. Eine typische Registrierung zeigt Fig. 13. Die Bestrahlungsstärke betrug hierbei das 100fache der bei den Messungen der Fig. 10 verwendeten. Der Leitwert kann auf diese Weise um Größenordnungen erniedrigt werden. Erst durch Ausheizen bei 600° K läßt sich die Erniedrigung wieder rückgängig machen. Steigert man die Bestrahlungsstärke, so geht die Abnahme des Leitwertes in die obenerwähnte träge Zunahme über. Kräftige Elektronenbestrahlung bei Zimmertemperatur wirkt in ähnlicher Weise wie Ausheizen.

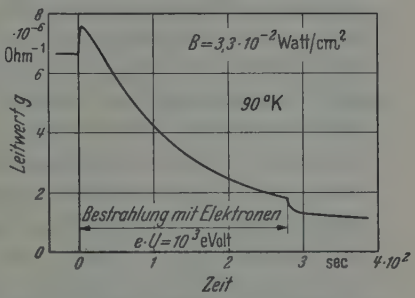


Fig. 13. Träge Abnahme des Leitwertes bei Elektronenbestrahlung. Umgezeichnete Registrierung, Sonden.

7. *Diskussion des Einflusses der Bestrahlung.*

Die Reichweite des eingestrahlten Lichtes im Kristall (Grundgitterabsorption) beträgt etwa $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Die Eindringtiefe der Strahlelektronen liegt in der gleichen Größenordnung. Andererseits ergab sich aus einer Abschätzung, daß die durch den adsorbierten Sauerstoff erzeugte Verarmungsrandschicht eine Dicke von weniger als 10^{-4} bis 10^{-6} cm hat (s. Abschnitt 5). Die Beeinflussung des Leitwertes sowohl

durch adsorbierten Sauerstoff wie durch Bestrahlung spielt sich also in einer dünnen Oberflächenschicht ab. Wird durch die Wasserstoffbehandlung der Leitwert so hoch getrieben, daß der Sauerstoffeinfluß gering wird oder verschwindet, so führt auch die Bestrahlung zu keiner merklichen Änderung. Der Leitwert der Oberflächenschicht ist hier neben dem des Volumens nicht mehr nachweisbar.

Zunächst sollen die langsamen Prozesse betrachtet werden. Die in Fig. 13 gezeigte langsame Abnahme des Leitwertes, die nach Abschalten der Bestrahlung nicht zurückgeht, kann vorläufig nur durch Gaseinwirkung gedeutet werden. Die Strahlelektronen machen vom Kristall oder von Blenden in der Nähe des Kristalles Gasmoleküle frei, die von der Kristalloberfläche adsorbiert werden und Leitungselektronen binden. Es kann sich hierbei nur um kleine Gasmengen handeln, denn das Ionisationsmanometer zeigte während der Bestrahlung mit der gut eingebrannten Elektronenkanone keine Verschlechterung des Vakuums an ($1 \cdot 10^{-6}$ Torr). Vielleicht befinden sich die Gasmoleküle durch die Elektronenbestrahlung in einem besonders reaktionsfähigen Zustand. Für die Wirkung eines Gases spricht die Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Oberflächenschicht auch auf der unbestrahlten Rückseite des Kristalles abnehmen muß, sonst könnte der Kristallwiderstand nicht um Größenordnungen ansteigen. Statt des trägen Absinkens des Leitwertes kann bei kräftiger Elektronenbestrahlung oder auch bei Lichteinwirkung ein träger Anstieg auftreten, der nach Abschalten nur langsam und teilweise zurückgeht. Die Deutung hierfür liegt nahe: Bei Bestrahlung gibt der Sauerstoff auf der Oberfläche einen Teil der gebundenen Elektronen ab. Dabei kommt nicht nur der adsorbierte Sauerstoff [*20*], sondern auch der im Gitter gebundene in Frage (Reduktion durch Bestrahlung, an Sinterproben durch Gelbfärbung beobachtet [*2*]). Für den neutralen Sauerstoff an der Oberfläche ergeben sich drei Möglichkeiten: Er bleibt durch van der Waalssche Kräfte gebunden, oder er wird desorbiert und abgepumpt, oder er fängt wieder Elektronen ein. Letzteres wird erleichtert durch Aufwärmen auf Zimmertemperatur nach Abschalten der Bestrahlung. Nach erneutem Abkühlen ist dann ein Teil der durch die Bestrahlung verursachten Zunahme des Leitwertes wieder zurückgegangen. Im Bilde der Randschicht bedeutet dies: Durch die Bestrahlung nimmt die negative Oberflächenladung und damit die Diffusionsspannung ab. Trotzdem verhindert diese bei tiefer Temperatur die Rückkehr der Elektronen zum Sauerstoff. Erst bei Erwärmen reicht die Energie der Elektronen aus, um gegen das negative Oberflächenpotential anzulaufen und annähernd den Zustand vor der Bestrahlung wieder herzustellen (Fig. 6b)*. Ein

* Wird die Temperatur hierbei über etwa 400° K gesteigert, so überwiegt die Desorption: Der Sauerstoff wird weggeheizt (Fig. 4).

ähnlicher Prozeß wurde an dünnen Schichten bei 103° K beobachtet: Nach Lichteinstrahlung ging die Erhöhung des Leitwertes nur zum Teil zurück, und erst ein vorübergehendes Aufwärmen führte wieder zum ursprünglichen Dunkelleitwert ([7], Fig. 14). Der an dünnen Schichten bei 293° K mit Licht- oder Elektronenbestrahlung beobachtete langsame, im Vakuum irreversible, Anstieg des Leitwertes [3], [7], [8] kann, wie bei den Kristallen, durch Desorption des Sauerstoffes oder durch Reduktion des ZnO an der Oberfläche erklärt werden. So wurden auch die verschiedenen Dunkelleitwerte bei den in ([7], Fig. 12) wiedergegebenen Messungen durch Elektronenbestrahlung der ZnO-Schicht bei 293° K eingestellt, ausgehend von einem sehr niedrigen, durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstandenen, Leitwert. Die Kurven zeigen Ähnlichkeit mit denen der Fig. 4. Allerdings fehlt bei den dünnen aufgedampften Schichten die Parallelschaltung der Oberflächenschicht mit dem Kristallinneren, die an den Einkristallen den Beitrag der Oberflächenschicht zum Leitwert bei höheren Temperaturen zudeckt.

Wegen der Abhängigkeit des Prozesses von der eingestrahlten Wellenlänge ([7], Fig. 5c) ist eine direkte Wirkung der Bestrahlung auf den adsorbierten Sauerstoff nicht wahrscheinlich. Auch bei den Kristallen bewirkte das Licht der sichtbaren Hg-Linien keine merkliche Änderung des Leitwertes, während bei Einstrahlung in die Grundgitterabsorption sowohl der schnelle als auch der langsame Prozeß beobachtet wurden. Deutung: Bei der Absorption im Grundgitter werden Elektronen und Defektelektronen befreit. Nach Fig. 6 kommen für die Neutralisation des Sauerstoffs vor allem die nahe der Oberfläche im Bereich mit $dV/dx > 0$ gebildeten Defektelektronen in Frage. Die zugehörigen Elektronen tragen zur Erhöhung des Leitwertes bei ([9], S. 371). Auch eine langsame Diffusion der Donatoren in der Oberflächenschicht kann bei trägen Änderungen des Leitwertes eine Rolle spielen.

Für den schnellen Prozeß folgt aus Fig. 10: $g_b = \text{const} \cdot g_0^{\frac{2}{3}}$. Die Änderung g_b des Leitwertes bei Bestrahlung wird um so größer, je höher der Dunkelleitwert g_0 liegt. Nach Fig. 9 und 11 gilt ungefähr: $g_b = \text{const} \cdot B^{\frac{1}{3}}$. Man könnte versuchen, g_b als Wirkung einer Erwärmung des Kristalles durch die Bestrahlung zu deuten. Dazu läßt sich folgende Abschätzung durchführen: Für die Messungen der Fig. 10 beträgt die zugestrahlte Leistung etwa 10^{-6} W (vgl. hierzu auch Fig. 3). Nach Fig. 8 steigt der Leitwert g_b während 1 sec an. In dieser Zeit wird also eine Energie von 10^{-6} Wsec zugeführt. Hierdurch wird der Kristall bei einer Masse von 10^{-3} g und einer spezifischen Wärme von $4 \cdot 10^{-2}$ cal $\cdot$ g^{-1} $\cdot$ Grad^{-1} ohne Wärmeableitung nur um 10^{-2} Grad erwärmt. Damit scheidet die Temperaturerhöhung durch Bestrahlung als Erklärung für den schnellen Prozeß aus. Als weitere Deutung kommt in Frage das gleiche Bild wie für den langsamen Prozeß mit Anstieg des Leitwertes:

Ein Teil der vom adsorbierten Sauerstoff gebundenen Elektronen wird abgespalten und trägt zur Leitfähigkeit bei. Nach Abschalten der Bestrahlung wird die Mehrzahl der Elektronen wieder vom Sauerstoff eingefangen. In diesem Bild werden also langsamer und schneller Prozeß durch den gleichen Elektronenübergang erklärt, nur kommen beim langsamen Prozeß der Verlust von Sauerstoff durch Desorption und eine bei tiefen Temperaturen unvollständig ablaufende Rückreaktion dazu. Die Deutung der beobachteten Zusammenhänge gelingt mit diesem einfachen Bild [*20*] jedoch nicht. Vor allem kann der Anstieg von g_b mit g_0 nicht erklärt werden, der für die lichtelektrische Leitung bei ZnO immer wieder beobachtet wird. Ähnliche Beziehungen für den schnellen Prozeß wie in dieser Arbeit wurden an dünnen aufgedampften Schichten für Licht- [*3*] und Elektronenbestrahlung [*8*] gefunden und mit reaktionskinetischen Betrachtungen erklärt [*4*], [*9*]. Hierzu wurde angenommen, daß die durch thermische Dissoziation einfach ionisierten Donatoren (überschüssige Zn-Atome) bei Bestrahlung ihr zweites Elektron verlieren. Auf diese Weise gestattet das Modell, den Zusammenhang von Dunkelleitung und lichtelektrischer Leitung zu erklären. Die Wirkung des adsorbierten Sauerstoffes kann in das Modell eingefügt werden durch die Vorstellung, daß überschüssige Zinkatome an der Oberfläche nicht nur das erste, sondern auch das zweite Elektron an den Sauerstoff abgeben und damit sowohl für die Dunkelleitung als auch für die lichtelektrische Leitung ausfallen. Die gutleitende Oberflächenschicht, die zusammen mit der Sauerstoffbeladung den Dunkelleitwert bestimmt, wurde bei einem Teil der Kristalle durch Erhitzen in Wasserstoff erzeugt. Über die hierbei entstandenen Störstellen ist noch wenig bekannt (siehe Abschnitt 5). Es ist nicht sicher, ob es sich dabei um Donatoren handelt, die zwei Elektronen abgeben können. Die Aufstellung eines genaueren Modells der lichtelektrischen Leitung im ZnO scheint erst möglich, wenn wir mehr über die eingebauten Störstellen und die Vorgänge bei dem Elektronenaustausch zwischen dem adsorbierten Sauerstoff und der Oberfläche des ZnO wissen.

Auch beim CdS wurde nach Tempern im Vakuum bzw. Sauerstoffeinwirkung bei Zimmertemperatur eine Erhöhung bzw. Erniedrigung nicht nur des Dunkelleitwertes, sondern auch des Photoleitwertes beobachtet (Einstrahlung in Grundgitterabsorption) [*17*].

8. Schluß.

Aus den gewonnenen Ergebnissen folgt die Bildung gut- und schlechtleitender Oberflächenschichten in den ZnO-Kristallen unter dem Einfluß von Temperatur und umgebender Atmosphäre. Falls es gelingt, die Leitfähigkeit im Kristallinneren wesentlich herabzusetzen, so wird der

Einfluß der Oberfläche auf den Leitwert nicht nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten sein. Für die polykristallinen Proben stehen nun zwei Möglichkeiten zur Diskussion: Entweder liegt auch hier eine Anreicherung von Donatoren an der Oberfläche vor, der Sauerstoff beseitigt also eine Oberflächenleitung, oder aber die Donatoren sind homogen verteilt und der Sauerstoff erhöht nur die Übergangswiderstände zwischen den Körnern. Diese Unterscheidung entfällt, wenn die Kristallite so klein sind, daß sie von der Verarmungsrandschicht ganz durchsetzt werden.

Zusammenfassung.

Über die unter 1. angeführten Experimente wurde bereits kurz berichtet und hierbei eine vorläufige Deutung vorgeschlagen [*1*], die jetzt nach 2. erweitert wird.

1. Der Leitwert von ZnO-Kristallen wurde im Vakuum bei Temperaturen von 90 bis 600° K mit Sonden gemessen. Hierbei zeigte sich, daß nach Ausheizen im Vakuum (600° K) bzw. nach Einwirkung von Sauerstoff (293° K) der Leitwert bei 90° K beliebig wiederholbar um Größenordnungen erhöht bzw. erniedrigt war. Durch kurzes Erhitzen im Vakuum (1100° K) konnte die Empfindlichkeit der Kristalle gegen Sauerstoff beseitigt werden, durch Einwirkung von Wasserstoff (800 bis 1100° K) wurde sie wieder hergestellt.

2. Deutung: Der Sauerstoff dringt bei 293° K nicht in das Gitter ein, sondern wird nur an der Oberfläche adsorbiert. Bei der Bindung der Leitungselektronen an der Oberfläche entsteht eine Verarmungsrandschicht. Diese kann nach einer Abschätzung nicht mehr als den 10^2-ten Teil des Kristallquerschnittes erfassen. Daher wird auf eine gutleitende Oberflächenschicht geschlossen, deren Elektronen der Sauerstoff bindet. Zur Erklärung der gutleitenden Zone werden sowohl eine durch Adsorption von Donatoren gebildete Anreicherungsrandschicht, als auch eine Erhöhung der Donatorendichte im Kristall nahe der Oberfläche diskutiert. — Für die Kristalloberfläche ergibt Elektronenbeugung in Reflexion Einkristallstruktur.

3. Während der Bestrahlung mit Licht (Grundgitterabsorption) oder Elektronen (10^3 eV) tritt bei 90° K reversibel ein zusätzlicher Leitwert auf, der mit dem Dunkelleitwert und der Bestrahlungsstärke in ähnlicher Weise ansteigt, wie bei dünnen aufgedampften Schichten. Der Dunkelleitwert kann hierbei durch verschiedene Sauerstoffbeladung eingestellt werden. Außerdem ruft die Bestrahlung träge, bei tiefer Temperatur im Vakuum irreversible, Änderungen des Leitwertes hervor.

4. Deutung: Die Absorption der Bestrahlung vollzieht sich in der gleichen dünnen Oberflächenzone, die der Sauerstoffeinwirkung unterliegt. Der träge, irreversible Anstieg oder Abfall des Leitwertes bei

Bestrahlung wird mit Änderungen der Sauerstoffbeladung und Elektronenaustausch zwischen dem ZnO und dem adsorbierten Sauerstoff gedeutet. Für die Verknüpfung zwischen dem Dunkelleitwert und der reversiblen Leitwertserhöhung während der Bestrahlung werden zwei Modellvorstellungen diskutiert: Liefert der adsorbierte Sauerstoff bei Bestrahlung die Elektronen, so ergibt sich die experimentell gefundene Beziehung nicht einmal qualitativ. Sie wird dagegen erhalten aus reaktionskinetischen Ansätzen, die zur Erklärung der Messungen an dünnen aufgedampften Schichten gemacht wurden. Eine Anwendung dieses Modells auf die vorliegenden Ergebnisse scheint möglich, wenn man annimmt, daß der adsorbierte Sauerstoff die Zahl der lichtelektrisch wirksamen Störstellen erniedrigt. Die Diskussion eines genaueren Modells der lichtelektrischen Leitung an der Oberfläche des ZnO setzt jedoch weitere Untersuchungen voraus.

Herrn Professor MOLLWO möchte ich herzlichen Dank aussprechen für die ständige Förderung der Arbeit. An dieser Stelle habe ich auch Institutsmitgliedern für freundliche Hilfe zu danken: Herr Dipl.-Phys. H. RUPPRECHT zog die Kristalle und Herr cand. phys. G. SEITZ führte die Strukturuntersuchungen mit Röntgenlicht und Elektronen durch.

Literatur.

[*1*] HEILAND, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954). — [*2*] MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann. Phys. (6) **3**, 223 (1948). — [*3*] MOLLWO, E.: Ann. Phys. (6) **3**, 230 (1948). — [*4*] MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann Phys. (6) **3**, 240 (1948). — [*5*] MOLLWO, E.: Forsch. u. Fortschr. **26**, 13 (1950). — [*6*] MOLLWO, E.: Z. Physik **138**, 478 (1954). — [*7*] WEISS, H.: Z. Physik **132**, 335 (1952). — [*8*] HEILAND, G.: Z. Physik **132**, 354 (1952). — [*9*] HEILAND, G.: Z. Physik **132**, 367 (1952). — [*10*] SCHAROWSKY, E.: Z. Physik **135**, 318 (1953). — [*11*] BARDEEN, J.: Phys. Rev. **71**, 717 (1947). — [*12*] BEVAN, O. J. M., and J. S. ANDERSON: Disc. Farad. Soc. **8**, 238 (1950). — [*13*] AIGRAIN, P., et C. DUGAS: Z. Elektrochem. **56**, 363 (1952). — HAUFFE, K., u. H. J. ENGELL: Z. Elektrochem. **56**, 366 (1952). — [*14*] MORRISON, S. R.: Thesis, Physics Dept., Univ. of Pennsylvania 1953. — [*15*] SCHOTTKY, W.: Z. Physik **118**, 539 (1941). — [*16*] SCHRIEFFER, J. R.: Phys. Rev. **94**, 1420 (1954). — [*17*] MUSCHEID, W.: Ann. Phys. (6) **13**, 305 (1953). — [*18*] KRÖGER, F. A., H. J. VINK u. J. VAN DEN BOOMGAARD: Z. phys. Chem. **203**, 1 (1954). — [*19*] KÖNIG, H., u. G. HELWIG: Z. Physik **129**, 491 (1951). — POOLE, K. M.: Proc. Phys. Soc. Lond. Ser. B **66**, 542 (1953). — [*20*] MELNICK, D. A.: Phys. Rev. **94**, 1438 (1954). — [*21*] RITTNER, E. S., and F. GRACE: Phys. Rev. **86**, 955 (1952). — HUMPHREY, J. N., F. L. LUMMIS and W. W. SCANLON: Phys. Rev. **90**, 111 (1953).

Dr. G. HEILAND, Erlangen, Institut für Angewandte Physik.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 433–446 (1955).

Eine freie hypothetische Welt der Elementarteilchen.

Von

G. Knapecz.

(Eingegangen am 16. Mai 1955.)

Diese Mitteilung ist die Fortsetzung der Arbeit [*1*]. Es wird die freie Bewegung mit den Operatoren der dynamischen Größen untersucht, die in [*1*] aufgestellt wurden. Als erstes Resultat ergibt sich die bekannte freie Bewegung. Außerdem erscheint eine freie Bewegung mit Austauscheffekten, von denen die wichtigsten sind: 1. Die Wechselwirkungsenergie einer Fermionensorte der FH-Welt ist mit $n(n-1)$, der anderen mit $-n$ proportional, wenn die FH-Welt aus n Teilchen besteht; 2. die Energie-Impulseigenwerte sind mit den de Broglieschen Energie-Impulswerten $(h/\tau,\ h/\lambda)$ nicht unbedingt gleich. Im Falle der nichtfreien Bewegung ergibt sich die Quantisierung der Ruhmasse und der in der FH-Welt möglichen Teilchensorten. Diese Resultate sind mit quantenmechanischen Methoden erreicht.

I. Einführung.

In [*1*] wurden die Operatorenmatrizen eingeführt und abgeleitet, mit deren Hilfe die Bewegung der freien Teilchen hier untersucht wird. Diese Operatoren der dynamischen Größen (Energie, Impuls) wurden mit Hilfe der Heisenbergschen Vertauschungsrelationen bestimmt, und sind in dem Falle, wenn n Teilchen vorhanden sind,

$$P^i = \pm \frac{\hbar}{i} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1^i} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2^i} & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_n^i} \end{bmatrix} + p^i \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{bmatrix}. \tag{1}$$

Das erste Glied ist der Schrödingersche Ableitungsoperator, das zweite der in der Kernphysik angewandte Koordinatenaustauschoperator, dessen Elemente folgendermaßen wirken:

$$A_{kl} f(x_l^i) = a_{kl} \cdot f(x_k^i). \tag{2}$$

Die a_{kl} sind Konstanten, x^i ist die i-te Komponente des Minkowskischen Ortvektors, x_k die Minkowskische Ort-Zeit des k-ten Teilchens und p^i ein konstanter Minkowskischer Vektor.

Diese Operatoren substituieren wir in das Diagonalisationsproblem

$$\Sigma_{C''} B_{C'C''} \Psi_{C''B} = \Psi_{C'B'} B_{B'B''}. \tag{3}$$

$\Psi_{C'B'}$ gibt die zeitliche Entwicklung des Systems an, wie das in [1] näher erörtert wurde. Wenn das betrachtete System f Freiheitsgrade hat, bedeuten B und C je eine vollständige Gesamtheit simultaner Operatoren, die auch f Elemente haben sollen. Zum Beispiel im Falle eines freien Teilchens (ohne innere Freiheitsgrade) ist $B \equiv (E, P_x, P_y, P_z)$, oder $B \equiv (E, P_x, P_y, M)$, wo M die Ruhmasse des Teilchens ist und $C \equiv (t, x, y, z)$. B ist die zuerst gemessene, C die nachträglich messende Größe.

In dieser Publikationsreihe untersuchen wir nur solche Messungen, bei denen eine mit der Anzahl der Freiheitsgraden gleiche Anzahl der simultanen Größen gemessen wird. Eine solche Messung nennen wir eine totale Messung. Eine Messung, bei der nicht alle simultanen Größen gemessen werden, nennen wir eine partielle Messung. Mit der letzten werden wir uns in einer anderen Arbeit beschäftigen.

Die Gesamtheit der Eigenwerte einer totalen Messung nennen wir einen totalen Eigenwert. Zu jedem totalen Eigenwert gehört eine einzige Eigenfunktion, ohne Entartung. Eigentlich nennen wir jene Eigenwerte total, zu denen nur eine einzige Eigenfunktion gehört. Die Eigenfunktionen untersuchen wir nicht einzeln, sondern wir fassen sie zu einem unitären Operator zusammen, wie das in (3) schon getan ist. Diese Gleichung ist vom mathematischen Standpunkt eine Operatorengleichung, vom physikalischen die Diagonalisations-, oder Bewegungs- oder Entwicklungsgleichung des Systems nach den totalen Messungen.

Die erste Grundlage des Formalismus sind die HEISENBERGschen Vertauschungsrelationen. Mit ihrer Hilfe werden die Grundoperatoren der freien Teilchen bestimmt. Mit den gewonnenen Operatoren ist die freie Bewegung eines Teilchensystems formulierbar und leicht untersuchbar. Die zweite Grundannahme ist die Forderung der Unitarität von Ψ auch in den Fällen, wenn sich das nicht von selbst ergibt. Mit dieser Bedingung wird das PAULI-Verbot in die Theorie hineingebaut, das sich nur mit einer besonderen Bedingung in die Quantentheorie einbauen läßt [2].

1.1. Die FH-Welt.

Mit diesem Formalismus ist die freie Bewegung der Fermionen erörterbar. Die Ruhmasse der Fermionen kann nach der Theorie verschiedene Werte annehmen. Außerdem ergibt sich die Wechselwirkungsenergie dieser Teilchen auch verschieden. Die hier betrachteten Operatoren enthalten dadurch verschiedene Teilchen und sind nicht zu den einzelnen Teilchen spezialisiert. Deswegen wird die durch diese Operatoren dargestellte Teilchenmenge „Welt" genannt.

Die Eigenschaften der FH-Welt sind den Eigenschaften der reellen Welt ähnlich und scheint es uns deswegen, daß die Benennung „freie hypothetische Welt" erlaubt ist.

1.2. Der Inhalt dieser Publikation.

1. In dem ersten Teil untersuchen wir die freie Bewegung mit Hilfe der eingeführten Operatoren. Keine Quantisierung tritt in diesem Falle auf. Energie, Impuls, Ruhmasse haben ein kontinuierliches Spektrum. Das Gleichungssystem zerfällt zu einzelnen Einteilchengleichungen. Jedes Teilchen hat in dieser Weise seine eigene Bewegungsgleichung, was bei der Interpretation sehr vorteilhaft ist: jedes Teilchen bewegt sich in der vierdimensionellen MINKOWSKIschen Welt und nicht ein Teilchen in einer $4 \cdot n$-dimensionellen Konfigurationswelt (-raum).

2. Danach untersuchen wir solche Bewegungen, bei denen Austauschwirkungen auftreten. In diesem Formalismus tritt der Austausch vor der Wechselwirkung (vor der vermittelten Wechselwirkung) auf. Der erste erscheint spontan schon in der linearen Theorie, die zweite nur in der echten nichtlinearen Theorie.

Der DE BROGLIEsche Energie-Impuls

$$E^B = \frac{h}{\tau}, \qquad P^B = \frac{h}{\lambda} \tag{4}$$

stimmt nicht unbedingt mit dem Eigenwert (Meßwert) überein. Das ist ein Austauscheffekt. Der Unterschied dieser zwei Werte ist der Austauschenergie-Impuls. Mit einer geeigneten Wahl des Austauschoperators A kann man erreichen, daß die Austauschenergie einer Fermionensorte mit $n(n-1)$ der anderen mit $-n$ proportional wird, wenn die FH-Welt aus n Teilchen besteht.

3. Danach wird der nichtfreie Fall der linearen Theorie untersucht. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird den Randbedingungen unterworfen. Ein solcher Fall ist das Teilchen im Kasten. Wir nennen eine solche Bewegung Zwangsbewegung. Als Resultat der Randbedingungen erscheint die Quantisierung. Es werden nicht nur wie gewohnt die dynamischen Größen, wie Energie, Impuls, Ruhmasse, usw. quantisiert, sondern auch die Struktur der FH-Welt. Einige Teilchensorten werden gegenüber der freien Bewegung ausgeschlossen. Außerdem erscheinen Relationen zwischen den Koeffizienten der Elemente des Austauschoperators. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß man mit einer Fortentwicklung des Formalismus in dieser Weise die Quantisierung der Wechselwirkung erreichen kann.

2. Die freie Bewegung erster Art.

Es ist zweckmäßig, bei der freien Bewegung drei Fälle zu unterscheiden. Der erste Fall entsteht, wenn der Austauschoperator Null ist. Dann haben die Teilchen nur kinetische Energie (plus Ruhenergie) und

bewegen sich wie die DE BROGLIEschen Wellen. Dieser Fall ist mit der freien Bewegung der üblichen Theorie identisch.

Der zweite Fall entsteht, wenn die quasidiagonalen Glieder des Austauschoperators von Null verschieden sind. In diesem Fall haben die Teilchen eine Austauschenergie. Die Teilchenzahl der hypothetischen Welt ist konstant.

Der dritte Fall entsteht, wenn alle Glieder des Austauschoperators von Null verschieden sind. In diesem Fall ist die Teilchenzahl der FH-Welt veränderlich.

Im Falle der freien Bewegung erster Art ist das Diagonalisationsproblem des Energie-Impulses

$$P^i \Psi = \Psi P^{i\prime}, \tag{5}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} P^i &= \pm \frac{\hbar}{i} \left[\begin{array}{c|cc|c} \frac{\partial}{\partial x_{11}^i} & 0 & & 0 \cdots \\ \hline 0 & \frac{\partial}{\partial x_{21}^i} & 0 & 0 \cdots \\ & 0 & \frac{\partial}{\partial x_{22}^i} & \\ \hline \cdots & \cdots & & \cdots \end{array}\right], \\ \Psi &= \left[\begin{array}{c|cc|c} \Psi_{11,11} & 0 & & \cdots \\ \hline 0 & \Psi_{21,21} & 0 & \cdots \\ & 0 & \Psi_{22,22} & \\ \hline \cdots & \cdots & & \cdots \end{array}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

ist.

Das Gleichungssystem zerfällt zu einzelnen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{11}^i} \Psi_{11,11} = \Psi_{11,11} \cdot P_{11}^{i\prime}; \\ &\pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{21}^i} \Psi_{21,21} = \Psi_{21,21} \cdot P_{21}^{i\prime}, \quad \pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{22}^i} \Psi_{22,22} = P_{22,22} P_{22}^{i\prime}; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Welt hat z. B. einen Zustand, wenn nur ein Teilchen vorhanden ist. Die Bewegung dieses Teilchens wird durch $\Psi_{11,11}$ dargestellt

$$\Psi_{11,11} = C_{11,11} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E'_{11} t_{11} - P'_{x_{11}} x_{11} - P'_{y_{11}} y_{11} - P_{z_{11}} z_{11})}, \tag{8}$$

oder mit einer einfacheren Bezeichnung

$$\Psi = C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E \cdot t - P_x \cdot x - P_y \cdot y - P_z \cdot z)}. \tag{9}$$

Die Impulse E, P_x, P_y, P_z sind nicht gequantelt. Zwischen ihnen besteht keine Relation. Die Ruhmasse ist also nicht quantisiert. Die Quantisierung dieser letzten kann man mit Hilfe der Randbedingungen und wahrscheinlich durch die Wechselwirkung erreichen.

Ähnliche Resultate sind in den Zuständen gültig, wenn zwei oder mehrere Teilchen vorhanden sind. Keine dinamische Größe wird gequantelt. Die Partikeln bewegen sich frei.

Das Gleichungssystem des Vakuums haben wir fortgelassen. Unseres Erachtens kann man das Vakuum nicht mit den bei den Partikeln kennengelernten Größen, wie Ort, Impuls, Energie, charakterisieren.

Es kann sein, daß der Vakuumbegriff in der nichtlinearen Theorie, in der alle Teilchensorten (alle Felder) enthalten sind, ein sinnloser Begriff ist, denn in einem solchen Zustand der Welt, wenn überhaupt kein Teilchen vorhanden ist, wird jede Messung unmöglich. Der Begriff „Vakuum" des vorgeschlagenen Formalismus ist mit dem Begriff „Vakuum" der Quantentheorie der Wellenfelder nicht identisch. Unter Vakuum verstehen wir einen solchen Zustand, in dem kein einziges Teilchen vorhanden ist. In der Feldquantentheorie wird mit „Vakuum" auch der Fall bezeichnet, wenn in einem Weltgebiet nicht die Teilchen, sondern das Fehlen einer Teilchensorte an die anderen vorhandenen Teilchen wirkt.

3. Die freie Bewegung zweiter Art.

Bei der freien Bewegung zweiter Art ist die Anzahl der vorhandenen Teilchen während der sukzessiven Beobachtungen konstant, ebenso wie bei der freien Bewegung, aber es kommen Austauschwirkungen zur Geltung. In diesem Fall sind die quasidiagonalen Elemente des Austauschoperators A von Null verschieden:

$$A = \left[\begin{array}{c|c|c} A_{11,11} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \begin{matrix} A_{21,21} & A_{21,22} \\ A_{22,21} & A_{22,22} \end{matrix} & 0 \\ \hline 0 & 0 & \begin{matrix} A_{31,31} & A_{31,32} & A_{31,33} \\ A_{32,31} & A_{32,32} & A_{32,33} \\ A_{33,31} & A_{33,32} & A_{33,33} \end{matrix} \\ \hline \cdots & \cdots & \cdots \end{array}\right]. \tag{10}$$

Das Gleichungssystem des Diagonalisationsproblems zerfällt in die folgenden unabhängigen Gleichungssysteme:

1. Ein Teilchen

$$\left(p^i a_{11,11} \pm \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{11}^i}\right) \Psi_{11,11} = \Psi_{11,11} \cdot P_{11}^{i'}. \tag{11}$$

2. Zwei Teilchen

$$\left.\begin{aligned}
&\left(p^i a_{21,21} \pm \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_{21}^i}\right)(x_{21}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'}) + \\
&\quad + p^i a_{21,22}\alpha_{21,22}(x_{22}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'}) = (x_{21}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'})\cdot P_{21}^{i'}, \\
&p^i a_{22,21}\alpha_{22,21}(x_{21}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'}) + \left(p^i a_{22,22} \pm \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_{22}^i}\right)\times \\
&\quad \times (x_{22}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'}) = (x_{22}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'})\cdot P_{21}^{i'},
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

und noch zwei Gleichungen für $P_{22}^{i'}$.

3. n Teilchen

$$\left.\begin{aligned}
&\left(p^i a_{n1,n1} \pm \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_{n1}^i}\right)(x_{n1}^i|\Psi_{n1,n1}|P_{n1}^{i'}) + \cdots + \\
&\quad + p^i a_{n1,nn}\alpha_{n1,nn}(x_{nn}^i|\Psi_{nn,n1}|P_{n1}^{i'}) = (x_{n1}^i|\Psi_{n1,n1}|P_{n1}^{i'})\cdot P_{n1}^{i'}, \\
&p^i a_{n2,n1}\alpha_{n2,n1}(x_{n1}^i|\Psi_{n1,n1}|P_{n1}^{i'}) + \cdots + p^i a_{n2,nn}\alpha_{n2,nn}\times \\
&\quad \times (x_{nn}^i|\Psi_{nn,n1}|P_{n1}^{i'}) = (x_{n2}^i|\Psi_{n2,n1}|P_{n1}^{i'})\cdot P_{n1}^{i'}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&p^i a_{nn,n1}\alpha_{nn,1n}(x_{n1}^i|\Psi_{n1,n1}|P_{n1}^{i'}) + \cdots + \left(p^i a_{nn,nn} \pm \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_{nn}^i}\right)\times \\
&\quad \times (x_{nn}^i|\Psi_{nn,n1}|P_{n1}^{i'}) = (x_{nn}^i|\Psi_{nn,n1}|P_{n1}^{i'})\cdot P_{n1}^{i'}
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

und noch $n(n-1)$ Gleichungen für $P_{n2}^{i'}, \ldots, P_{nn}^{i'}$.

Der Einteilchenzustand gibt nichts Neues.

3.1. Der Zweiteilchenzustand.

Das Gleichungssystem für die Koordinaten ist mit dem Gleichungssystem für die Zeit mathematisch äquivalent. Deswegen untersuchen wir nur jene Gleichungen, in denen die freien Variabeln die zwei Zeiten sind. Diese Gleichungen sind mit (12) angegeben. Die Lösung dieses Gleichungssystems gewinnt man in der folgenden Weise:

Zuerst befreien wir uns von den Austauschoperatoren:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\varepsilon a_{21,21} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_{21}}\right)(x_{21}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'}) + \varepsilon a_{21,22}(x_{21}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'}) \\
&\qquad = (x_{21}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'})\cdot E_{21}', \\
&\varepsilon a_{22,21}\cdot(x_{22}^i|\Psi_{21,21}|P_{21}^{i'}) + \left(\varepsilon a_{22,22} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_{22}}\right)(x_{22}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'}) \\
&\qquad = (x_{22}^i|\Psi_{22,21}|P_{21}^{i'})\cdot E_{21}',
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

und noch zwei Gleichungen für E_{22}'.

Dieses Gleichungssystem ist mit dem folgenden äquivalent

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\varepsilon a^{11} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_1}\right)\Psi_{11} + \varepsilon a^{12}\Psi_{21} = \Psi_{11}\cdot E_1, \\
&\varepsilon a^{21}\Psi_{11} + \left(\varepsilon a^{22} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_2}\right)\Psi_{21} = \Psi_{21}E_1,
\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

wenn man

$$a_{2\alpha,2\beta} = a^{\alpha\beta}, \qquad t_{2\alpha} = t_\alpha, \qquad \Psi_{2\alpha,2\beta} = \Psi_{\alpha\beta}, \qquad E'_{2\beta} = E_\beta$$

setzt. Für die weitere Untersuchung sind die ersten zwei Gleichungen hinreichend, die nach einer Vereinfachung die folgenden sind

$$\left.\begin{aligned} &\varepsilon b \psi + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \varepsilon a \varphi = \psi E, \\ &\varepsilon a \psi + \varepsilon b \varphi + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \varphi E \\ (\Psi_{11} = \psi,\ \Psi_{21} = \varphi,\ &a^{21} = a^{12} = a,\ a^{11} = a^{22} = b,\ E_1 = E). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Lösung des vereinfachten Systems ist (für alle vier Koordinaten)

$$\left.\begin{aligned} \psi &= C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(tE_1^B - x P_{x_1}^B - y P_{y_1}^B - z P_{z_1}^B)}, \\ \varphi &= D \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(tE_2^B - x P_{x_2}^B - y P_{y_2}^B - z P_{z}^B)}, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} &E_1^B, \quad E_2^B = E - \varepsilon b \pm \varepsilon a, \\ &P_{x_1}^B, \quad P_{x_2}^B = P_x - p_x b \pm p_x a, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

bedeuten. Die allgemeine Lösung ist die Superposition dieser zwei linear unabhängigen Lösungen.

Die Erörterung der Lösung werden wir an einem Freiheitsgrad durchführen. Dieser Freiheitsgrad sei t. Die

$$E_1^B = E - \varepsilon b + \varepsilon a, \qquad E_2^B = E - \varepsilon b - \varepsilon a \tag{19}$$

sind die DE BROGLIEschen Energien der Teilchen

$$E^B = \frac{h}{\tau} \tag{20}$$

und E ist die beobachtbare Energie (Eigenwert). Diese zwei Größen sind in der Theorie mit Austausch nicht unbedingt gleich. Sie unterscheiden sich untereinander mit der Austauschenergie.

Das Zweiteilchenproblem hat drei spezielle Lösungen:

$$1.\quad \Psi = \begin{bmatrix} C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_1 - \varepsilon b + \varepsilon a) - \cdots]}, & D \cdot e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_2 - \varepsilon b + \varepsilon a) - \cdots]} \\ -C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_1 - \varepsilon b + \varepsilon a) - \cdots]}, & -D \cdot e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_2 - \varepsilon b + \varepsilon a) - \cdots]} \end{bmatrix}, \tag{21}$$

$$2.\quad \Psi = \begin{bmatrix} C \cdot e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_1 - \varepsilon b - \varepsilon a) - \cdots]}, & D e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_2 - \varepsilon b - \varepsilon a) - \cdots]} \\ C e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_1 - \varepsilon b - \varepsilon a) - \cdots]}, & D e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_2 - \varepsilon b - \varepsilon a) - \cdots]} \end{bmatrix} \tag{22}$$

und

$$3.\quad \Psi = \begin{bmatrix} C e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_1-\varepsilon b+\varepsilon a)-\cdots]}, & D e^{\frac{i}{\hbar}[t_1(E_2-\varepsilon b-\varepsilon a)-\cdots]} \\ -C e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_1-\varepsilon b+\varepsilon a)-\cdots]}, & D e^{\frac{i}{\hbar}[t_2(E_2-\varepsilon b-\varepsilon a)-\cdots]} \end{bmatrix}. \tag{23}$$

Die dritte Lösung ist gegenüber den anderen dadurch ausgezeichnet, daß sie unitär ist. Ihre Spalten und Zeilen sind einerseits für alle Paare E_1, E_2, andererseits alle für Paare t_1, t_2 orthogonal. Das bedeutet, daß die zwei Teilchen beliebige Energie-Impulse bei der ersten Messung und beliebige Ort-Zeit gegeneinander bei der zweiten Messung haben können. Für zwei solche Teilchen gilt kein PAULI-Verbot. Das ist verständlich, denn diese Lösung stellt zwei Teilchen verschiedener Art dar. Das erste Teilchen hat die Austausch-Energie $\varepsilon b - \varepsilon a$ und das zweite $\varepsilon b + \varepsilon a$. Das erste hat die Amplitude $\begin{pmatrix} C \\ -C \end{pmatrix}$, das zweite $\begin{pmatrix} D \\ D \end{pmatrix}$.

An dieser Stelle bietet sich die Möglichkeit für die Einführung des PAULI-Verbotes. Das kann man in der Weise erreichen, daß man für alle Lösungen Ψ die Unitarität fordert. Wir fordern also zuerst, daß die Spalten jedes Ψ zueinander orthogonal sein sollen. Im Falle der ersten Lösung ergibt sich dann

$$\left.\begin{aligned} C^* C \int e^{\frac{i}{\hbar}(-E_2+E_1)t_1-\cdots} dt_1 \cdots + (-C^*) \times \\ \times (-C) \int e^{\frac{i}{\hbar}(-E_2+E_1)t_2-\cdots} dt_2 \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Da die beiden Integrale identisch sind, ergibt sich

$$\int e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t-\cdots} dt \cdots = 0. \tag{25}$$

Im Falle der zweiten Lösung ergibt sich dasselbe.

Jetzt vervollständigen wir das Resultat zu vier Freiheitsgraden. Wegen der Orthogonalitätsforderung muß

$$\iiiint e^{\frac{i}{\hbar}[t\cdot(E_1-E_2)-x\cdot(P_{x_1}-P_{x_2})-y\cdot(P_{y_1}-P_{y_2})-z\cdot(P_{z_1}-P_{z_2})]} dt\,dx\,dy\,dz = 0 \tag{26}$$

sein. Die vier Eigenwerte können nicht bei den beiden Teilchen übereinstimmen. Die erste Lösung (21) unserer Aufgabe stellt den Zustand dar, wenn zwei Fermionen „erster Art" vorhanden sind. Die zweite Lösung bezieht sich auf zwei Fermionen „zweiter Art". Die spezielle Art der Teilchen bezeichnen wir mit der Angabe der Amplituden. Die Teilchen „erster Art" sind $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, die zweiten $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$. Wegen des PAULI-Verbots können zwei Fermionen $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ während der Energie-Impulsmessung

nicht dieselben Messungswerte haben. Das gilt auch für zwei Fermionen $\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$. Die hier erörterte quasilineare Theorie, die auf den HEISENBERGschen Relationen und der Unitarität von Ψ basiert, liefert von selbst das PAULI-Verbot.

Ein Fermion $\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$ können dieselbe Quantenzahlen haben. Das ist aus der dritten speziellen Lösung (23) ersichtlich.

In der durch die Zweiteilchengleichungen dargestellten FH-Welt ist die Energie, ebenso wie im freien Fall erster Art nicht gequantelt. Die Austauschenergie ist erschienen, aber ist auch nicht gequantelt. Der beobachtbare Energie-Impuls (Ruhenergie + kinetische Energie) ist mit dem DE BROGLIEschen Energie-Impuls nicht gleich. Die FH-Welt besteht aus zwei Fermionen. Über die dynamischen Größen möchten wir bemerken, daß sie vielleicht in einer echten nichtlinearen Theorie, in der Ψ linear, wie hier, P^i_{op} aber nichtlinear ist, gequantelt sein werden.

3.2. Der Fall mit n Teilchen.

Die Diagonalisationsgleichungen in dem n-Teilchenzustand sind mit (13) angegeben. In diesen Gleichungen führen wir einige Vereinfachungen ein:

$$x^k_{nl} = x^k_l, \qquad a_{nj,nk} = a_{jk}, \qquad \alpha_{nj,nk} = \alpha_{jk}, \qquad \Psi_{nj,nk} = \Psi_{jk}. \tag{27}$$

Den Gln. (15) entspricht hier

$$\left.\begin{aligned}
&\varepsilon a_{11}\Psi_1 + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} + \varepsilon a_{12}\Psi_2 + \cdots + \varepsilon a_{1n}\Psi_n = E\Psi_1\\
&\varepsilon a_{21}\Psi_1 + \varepsilon a_{22}\Psi_2 + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_2}{\partial t} + \cdots + \varepsilon a_{2n}\Psi_n = E\Psi_2\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\varepsilon a_{n1}\Psi_1 + \varepsilon a_{n2}\Psi_2 + \cdots + \varepsilon a_{nn}\Psi_n + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E\Psi_n,
\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

deren Partikularlösungen die folgenden sind:

$$\Psi_k = C_n e^{\frac{i}{\hbar} t\cdot(E+\varepsilon e')}, \tag{29}$$

wo E und ε frei wählbar sind und für e' gilt die Gleichung

$$\left.\begin{aligned}
&a_{11}C_1 + e'C_1 + a_{12}C_2 + \cdots + a_{1n}C_n = 0\\
&a_{21}C_1 + a_{22}C_2 + e'C_2 + \cdots + a_{2n}C_n = 0\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&a_{n1}C_1 + a_{n2}C_2 + \cdots + a_{nn}C_n + e'C_n = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Die charakteristische Gleichung dieses Systems liefert die speziellen Lösungen für e'. Die einfachen Wurzeln stellen die einfachen Fermionen

dar. Die Anzahl der Fermionenarten kann höchstens n sein. Die zweifachen Lösungen beziehen sich auf solche Teilchensorten, von denen höchstens zwei dieselbe Austauschenergie haben können und sie unterscheiden sich nur in den Amplituden. Die dreifachen und weiteren Lösungen haben entsprechend ähnlichen Sinn.

Jetzt machen wir die vereinfachende Annahme, daß zwischen den Koeffizienten des Austauschoperators die folgenden Gleichungen gelten:

$$a_{ik} = a, \qquad a_{ii} = b. \tag{31}$$

Diese Annahme hat den Inhalt, daß die gleichartigen Teilchen der FH-Welt nicht unterscheidbar sind. Das vereinfachte Gleichungssystem ist

$$\left.\begin{aligned}
&\varepsilon b \Psi_1 + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} + \varepsilon a \Psi_2 + \cdots + \varepsilon a \Psi_n = E \Psi_1 \\
&\varepsilon a \Psi_1 + \varepsilon b \Psi_2 + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_2}{\partial t} + \cdots + \varepsilon a \Psi_n = E \Psi_2 \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\varepsilon a \Psi_1 + \varepsilon a \Psi_2 + \cdots + \varepsilon b \Psi_n + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E \Psi_n.
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Dieses System hat zwei linear unabhängige Lösungen

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} C e^{-\frac{i}{\hbar} t_1 [E_1 - b\varepsilon - a\varepsilon(n-1)]} \\ C e^{\frac{i}{\hbar} t_2 [E_1 - b\varepsilon - a\varepsilon(n-1)]} \\ \cdots\cdots \\ C e^{\frac{i}{\hbar} t_n [E_1 - b\varepsilon - a\varepsilon(n-1)]} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} C_1 e^{\frac{i}{\hbar} t_1 (E_2 - \varepsilon b + \varepsilon a)} \\ C_2 e^{\frac{i}{\hbar} t_2 (E_2 - \varepsilon b + \varepsilon a)} \\ \cdots\cdots \\ C_n e^{\frac{i}{\hbar} t_n (E_2 - \varepsilon b + \varepsilon a)} \end{pmatrix}, \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad \sum_{k=1}^{n} C_k = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

In dem ersten Fall ist die Wechselwirkungsenergie des einzelnen Teilchens $\varepsilon b + \varepsilon a(n-1)$ und in dem zweiten Fall $\varepsilon b - \varepsilon a$. Die gesamte Wechselwirkungsenergie von n Teilchen ist im ersten Falle

$$n \varepsilon b + n(n-1) \varepsilon a \tag{34}$$

und im dem zweiten Falle

$$n \varepsilon b - n \varepsilon a. \tag{35}$$

Das erste Glied ist die potentielle Energie, das zweite die Austauschenergie. Bei der quasifreien Bewegung ist die Austauschenergie der Vertreter der Wechselwirkungsenergie. Es ist vielleicht bemerkenswert, daß n Teilchen einer Teilchensorte die Wechselwirkungsenergie $n(n-1)\varepsilon a$ und der anderen $-n\varepsilon a$ haben. Einmal Proportionalität mit $n(n-1)$ bei den anderen Proportionalität mit $-n$.

Jetzt möchten wir einige Bemerkungen machen:

1. Die erste betrifft die Wechselwirkungsenergie. Der Formalismus arbeitet mit einem Energie-Impulsoperator. Als Lösung ergeben sich zwei Wechselwirkungsenergie-Impulse für zwei verschiedene Teilchensorten ohne, daß man die beiden explizite in den Energie-Impulsoperator hineinbringen sollte. Dieses Resultat eröffnet die Hoffnung, daß man mit einem Energie-Impulsoperator alle Teilchensorten beherrschen kann.

2. Die zweite betrifft die Statistik. Die Teilchen erster Sorte $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdots \\ 1 \end{pmatrix}$ sind Fermionen, der anderen $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix}$ $(\sum c_k = 0)$ auch Fermionen. Die Teilchen $\sum c_k = 0$ haben nicht bestimmte Amplituden c_k. Das bedeutet, daß sie innere Freiheitsgrade haben, die man irgendwie in die Theorie hineinbauen sollte. Die Teilchen zweiter Art können höchstens in $n-1$ Teilchenarten zerfallen. Wenn man für ein Moment annimmt, daß die Austauschenergie ein solches Verhalten haben soll, wie die Wechselwirkungsenergie der reellen Teilchen, dann ist diese Aussage der Theorie nicht im Widerspruch zu dem Experiment. Die Teilchen erster Art ($c_k = \text{const}$) sind die Elektronen. Ihre Austauschenergie ist positiv und proportional mit $n(n-1)$ („Abstoßung"). Die Elektronen unterteilen sich nicht weiter nach inneren Freiheitsgraden. Die Teilchen zweiter Art $(\sum c_k = 0)$ sollten die Nukleonen sein. Ihre Austauschenergie ist negativ und proportional mit $-n$ („Anziehung"). Die Nukleonen haben innere Freiheitsgrade und unterteilen sich in Protone, Neutrone und wahrscheinlich Hyperone.

3. Die dritte betrifft den Austauschoperator. Mit Hilfe der Projektionsoperatoren nach der Methode der Zerlegung der Einheit kann man einen gewünschten Austauschoperator konstruieren.

4. Die Zwangsbewegung.

In diesem Punkt untersuchen wir die Bewegung des in einem Kästchen eingesperrten Teilchens. Diese und im allgemeinen eine solche Bewegung, bei der das Teilchensystem außerhalb der Bewegungsgleichungen noch anderen Bedingungen unterworfen wird, nennen wir Zwangsbewegung. In der Natur geben sich keine solche Bewegungen. Es geben sich aber Fälle, die diesen ähnlich sind. Zum Beispiel die radioaktiven (nichtstabilen) Teilchen erzeugen eine endliche Spur (z. B. in einer Emulsion) während ihres Lebenslaufes. Zu dieser Spur gehört eine vierdimensionelle Spur in der Minkowskischen Welt. Näherungsweise darf man annehmen, daß sich das Leben (die Bewegung) eines nichtstabilen Teilchens in einem vierdimensionellen Kästchen abgespielt hat. Diese Näherung ist in einer Hinsicht schlecht: die Energie, aus der sich das

Teilchen gebildet hat, ist nicht im Kästchen entstanden und nach der Bewegung dort vernichtet, sondern ist durch die Wände hinein- und ausgetreten. Deswegen ist die folgende Untersuchung nur für eine Erscheinungsform der Energie gültig, z. B. ein τ-Meson. Die Erscheinungsform der Energie ist dagegen wirklich nur im Kästchen vorhanden.

Mit dieser Näherung erreicht man drei Resultate:

1. Die Quantisierung der Ruhmasse,
2. die Quantisierung der Teilchensorten und
3. die teilweise Bestimmung des Austauschoperators.

In der Quantenmechanik wird der Begriff Zwangbewegung nicht angewandt. Unseres Erachtens ist seine Einführung erlaubt.

4.1. Ein Teilchen im Kästchen.

Die Untersuchung wird in einem eindimensionellen Raum Otx durchgeführt. Die Wände des Kästchens seien mit Ot und Ox parallel. Ihre Längen seien T und L.

Bei dieser Zwangsbewegung sind die Energie, Impuls schlechte Quantenzahlen. Gute Quantenzahlen sind ihre Quadrate und das Quadrat der Ruhmasse. Wir untersuchen zuerst die Ruhmasse. Die erste Messung sei eine Ruhmassenmessung, die zweite eine x- und t-Messung. Diesem Sachverhalt entspricht die Bewegungsgleichung (Messungsgleichung):

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\Psi=\Psi M^2. \tag{36}$$

Das Teilchen hat zwei Freiheitsgrade. Die Messung der Ruhmasse ist eine partielle Messung. Mit solchen Messungen beschäftigen wir uns in dieser Arbeit nicht. Wir nehmen noch eine mit der Ruhmassenmessung simultane Messung vor. Eine solche kann z. B. das Quadrat der Energie sein. Dann sind die Ausgangsgleichungen

$$-\hbar^2\begin{pmatrix}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\\ \frac{\partial^2}{\partial t^2}\end{pmatrix}\Psi=\Psi\begin{pmatrix}M^2\\ E^2\end{pmatrix}. \tag{37}$$

Mit dieser Messung ist die folgende äquivalent:

$$-\hbar^2\begin{pmatrix}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{pmatrix}\Psi=\Psi\begin{pmatrix}E^2\\ P^2\end{pmatrix}. \tag{38}$$

Die Lösung ist:

$$1.\quad \Psi = C \cdot \sin \frac{\pi n_E t}{T} \cdot \sin \frac{\pi n_P x}{L}, \qquad n_E, n_P = \text{ganz}; \tag{39}$$

$$2.\quad E_{n_E} = \frac{h}{2T} n_E, \quad P_{n_P} = \frac{h}{2L} n_P; \tag{40}$$

$$3.\quad M_{n_E, n_P} = \frac{h}{2} \sqrt{\frac{n_E^2}{T^2} - \frac{n_P^2}{L^2}}. \tag{41}$$

Wenn $T = L$ ist, haben die Teilchen folgende Eigenschaften:

a) Die „Fotonen" können unendlich viele Zustände haben

$$E_n = \frac{h}{2T} n, \qquad P = \frac{h}{2T} n. \tag{42}$$

b) Die Teilchen mit endlicher Ruhmasse können nur endlich viele Zustände haben: einige nur einen Zustand, usw.

c) Die kleinste von Null verschiedene Ruhmasse ist

$$M_{2,1} = \frac{h}{2T} \sqrt{3}. \tag{43}$$

d) Das Ruhmassenspektrum wird mit größeren Quantenzahlen dichter.

4.2. Zwei Teilchen im Kästchen.

Dieses Problem ist nur von theoretischer Seite interessant. Als Resultat ergibt sich die Quantisierung der Teilchensorten in der FH-Welt und die Beschränkung des Austauschoperators.

Hier sind gute Operatoren E_{op}^2 und P_{op}^2 zum Beispiel. Sie sind

$$\left.\begin{aligned} E_{op}^2 &= \left\{ \frac{\hbar}{i} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial t_2} \end{bmatrix} + \varepsilon \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \right\}^2, \\ P_{op}^2 &= \left\{ -\frac{\hbar}{i} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x_2} \end{bmatrix} + p \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \right\}^2. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die Gleichung, die die zwei totalen Messungen (E^2, P^2) und (t, x) verknüpft, ist

$$\begin{pmatrix} E_{op}^2 \\ P_{op}^2 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} \Psi_{11} & \Psi_{12} \\ \Psi_{21} & \Psi_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Psi_{11} & \Psi_{12} \\ \Psi_{21} & \Psi_{22} \end{vmatrix} \cdot \left(\begin{bmatrix} E_1^2 & 0 \\ 0 & E_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^2 & 0 \\ 0 & P_2^2 \end{bmatrix} \right). \tag{45}$$

Die Lösung des Problems ist:

$$1.\quad \Psi = \begin{bmatrix} C_{11} \sin \frac{t_1 E_1}{\hbar} \cdot \sin \frac{x_1 P_1}{\hbar}, & C_{12} \sin \frac{t_1 E_2}{\hbar} \sin \frac{x_1 P_2}{\hbar} \\ C_{21} \sin \frac{t_2 E_1}{\hbar} \cdot \sin \frac{x_2 P_1}{\hbar}, & C_{22} \sin \frac{t_2 E_2}{\hbar} \cdot \sin \frac{x_2 P_2}{\hbar} \end{bmatrix}; \tag{46}$$

$$2.\quad E(n_E) = \frac{h}{2T} \cdot n_E, \qquad P(n_P) = \frac{h}{2L} n_P; \tag{47}$$

$$3.\quad M = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{n_E^2}{T^2} - \frac{n_P^2}{L^2} \right)^{\frac{1}{2}}; \tag{48}$$

$$4.\quad \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix} = 0; \tag{49}$$

$$5.\quad a_{11} \cdot a_{22} = a_{12} \cdot a_{21}. \tag{50}$$

1. Diese Lösung ist der Einteilchenlösung ähnlich.

2. Die beobachtbare Energie (Impuls) ist mit der DE BROGLIEschen gleich. Bei der freien Bewegung sind sie nicht unbedingt gleich. Die Randbedingungen haben einen Quantisierungseffekt hervorgerufen: die Gleichheit der beiden Größen. Der zweite Quanteneffekt besteht darin, daß der Energie-Impuls eine Funktion zweier Quantenzahlen n_E und n_P ist.

3. Die Ruhenergie ist auch quantisiert. Sie stimmt mit dem Resultat des Einteilchenfalles überein.

4. Die Orthogonalität der Matrizen

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix} = 0 \tag{49}$$

bedeutet, daß im Kästchen nur eine Sorte der Fermionen vorkommen kann, gegenüber dem freien Fall, wo zwei Sorten möglich sind. Dieses Resultat ist auch eine Art der Quantisierung. Bemerkenswert ist, daß dies mit quantenmechanischen Methoden erreicht wurde.

Wenn man annimmt, daß $a_{ik} = a$ ist, dann sind die gebliebenen Teilchen $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$-Fermionen.

Nach der Unitaritätsforderung für Ψ folgt entweder $E_1 \neq E_2$, oder $P_1 \neq P_2$.

5. Eine Quantisierung der Komponenten des Austauschoperators wurde nicht erreicht, aber eine Relation ist zwischen ihnen erschienen.

In der nächsten Publikation dieser Arbeit erörtern wir die Interpretation der Theorie und die Begründung der vierdimensionellen Normierung.

Literatur.

[1] KNAPECZ, G.: Z. Physik **141**, 525 (1955). — [2] PAULI, W.: Exclusion Principle and Quantrum Mechanics. Neuchatel: Éditions du Griffon 1947.

Dr. G. KNAPECZ, Budapest, XI, Bercsényi-u. 7.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 447—462 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Bonn.

Die Bedeutung der elektrodischen Emissionsprozesse im Rahmen der Kontraktionstheorie.

Von

G. Ecker.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. Mai 1955.)

Die Kontraktionstheorie wurde in mehreren vorausgegangenen Arbeiten unter Vernachlässigung der elektrodischen Emissionsprozesse entwickelt, nachdem geeignete Abschätzungen erwiesen hatten, daß eine wesentliche Beteiligung der Elektronenemission bei dem von uns untersuchten charakteristischen Beispiel nicht mit Sicherheit erwartet werden kann. Diese Vernachlässigung erlaubte uns die Grundgedanken der Theorie klarer herauszuarbeiten. In der vorliegenden Arbeit benutzten wir nun zunächst die Gelegenheit, um eine kurze Darstellung der allgemeinen Konzeption der Kontraktionstheorie zu geben, über die in der Literatur irrtümliche Vorstellungen aufgetaucht sind. Anschließend bauen wir zur Vervollständigung die Emissionsprozesse ein. Es zeigt sich, daß dies — entsprechend unseren Erwartungen — auch bei erheblichen Vereinfachungen noch ein sehr umständliches Problem ist. Die Berücksichtigung der Emissionsprozesse liefert eine weitere schöne Bestätigung der Methodik der Kontraktionstheorie, indem die theoretischen Überlegungen völlig zwangsläufig und willkürfrei die Erscheinung des brennflecklosen Ansatzes bei hohen Stromstärken postulieren. Insbesondere wird die Unstetigkeit des Bogenumschlags in die kontraktionslose Entladungsform, sowie die starke Abhängigkeit von den wärmetechnischen Eigenschaften der Elektrode verständlich.

Einleitung.

In früheren Arbeiten zur Kontraktionstheorie [*1*] bis [*4*] haben wir auf eine genauere Berücksichtigung der Emissionsprozesse verzichtet, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß eine wesentliche Beteiligung der Elektronenemission bei unserem charakteristischen Beispiel der Hg-Hochdruckentladung HB 500 nicht wahrscheinlich ist, — oder zum mindesten jedoch nicht mit Sicherheit erwartet werden kann. Die Möglichkeit, diese Emissionsprozesse zu vernachlässigen, bedeutete für die Untersuchungen [*1*] bis [*4*] eine erhebliche und — im Interesse einer klaren Formulierung der Grundgedanken — zunächst auch sehr wünschenswerte Vereinfachung.

Im Allgemeinfall wird ein solches Vorgehen natürlich nicht möglich sein. Vielmehr können thermische und Feldelektronenemission, — wie wir bereits in [*4*] und [*5*] betont haben — eine von Fall zu Fall mehr oder weniger wichtige Rolle spielen. Und zwar werden wir eine Beteiligung

der Emissionsprozesse nicht nur bei völlig andersartigen Bogenentladungen erwarten, sondern auch bei der gleichen Entladung unter anderen Betriebsbedingungen, denn wir wissen ja bereits aus den Untersuchungen [*6*], [*7*], daß der Umschlag in die Erscheinung des brennfleckloses Bogenansatzes seine Ursache gerade in der elektrodischen Elektronenstromkomponente haben soll. Wenn der Kontraktionstheorie die allgemeine Bedeutung und Geschlossenheit zukommt, wie wir dies in [*1*] bis [*4*] behauptet haben, und wenn es uns gelingt, die recht umständlichen Betrachtungen der Elektrodenbilanz mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen, — dann sollte uns die Kontraktionstheorie in ihrer durch die Berücksichtigung der Emissionsprozesse erweiterten Form, eine Erklärung für den beobachteten Umschlag des Bogens in den brennfleckloses Ansatz bei hohen Stromstärken liefern.

Wir würden in einem solchen Ergebnis eine weitere Bestätigung der Kontraktionstheorie sehen und wollen daher im folgenden den Versuch unternehmen, die Berücksichtigung der Emissionsprozesse durchzuführen.

Auf welche Weise dies zu geschehen hat wurde im Prinzip schon in der Arbeit [*4*] auseinandergesetzt und in der einfachsten Form bereits diskutiert und ausgewertet, — allerdings unter der primitiven Voraussetzung konstanter Elektrodentemperatur. Für unsere weiterreichenden Absichten kommen wir natürlich jetzt mit einer so einfachen Vorstellung nicht mehr aus, sondern müssen der Energiebilanz „Kontraktionsgebiet—Elektrode" größere Aufmerksamkeit schenken.

Um unsere Absicht ausführen zu können, werden wir zunächst die Gedankengänge in [*1*] bis [*4*] kurz repetieren. Dies tun wir um so bereitwilliger, als es uns die Möglichkeit gibt, einmal zusammenhängend die Konzeption der Kontraktionstheorie darzustellen, über deren Methodik und Zielsetzung in der Literatur zum Teil irrtümliche Vorstellungen aufgetaucht sind.

Die Konzeption der Kontraktionstheorie.

Um die Gedankengänge der Kontraktionstheorie in dem richtigen Zusammenhang erscheinen zu lassen, gehen wir von der allgemeinen Beschreibung eines ionisierten Gasvolumens aus und versuchen zu zeigen, wie sich die Kontraktionstheorie systematisch und zwangsläufig als deren Anwendung und Erweiterung vor den Elektroden ergibt. Dies erscheint uns wichtig, da die Kontraktionstheorie sich von den bisher in der Literatur verwendeten Verfahren weit mehr durch die Art und Geschlossenheit ihrer Methodik, als durch Aussagen hinsichtlich gewisser Teilprozesse unterscheidet.

Den Zustand eines Gasvolumens, welches außer neutralen Atomen auch Ladungsträger enthält, kennzeichnen wir bekanntlich durch eine

Reihe von Zustandsgrößen, — die Feldstärke $\mathfrak{E}$, die Ladungsdichten $n_{i\nu}$ und $n_{e\nu}$, die Stromdichten $j_{i\nu}$ und $j_{e\nu}$ und die Temperaturen $T_{i,e,\nu}$ der einzelnen Teilchen und Trägerkomponenten. Diese Angaben wiederum können wir verwenden, um weitere Daten, wie die Gesamtstromdichte j, das Potential U, die Raumladung η, die Ausstrahlung S, den Ionisationsgrad x usw. zu berechnen.

Die Gesetzmäßigkeiten zur Verknüpfung der genannten Größen sind wohlbekannt.

Wir haben zunächst die MAXWELLschen Gleichungen der Elektrodynamik (M), die sich erheblich vereinfachen, wenn wir stationäre Verhältnisse untersuchen und den Einfluß des magnetischen Feldes vernachlässigen können (vgl. beispielsweise [8]). Neben den MAXWELLschen Gleichungen benutzen wir die Beziehungen der Gaskinetik (G), welche die Bewegung der Träger und Neutralteilchen unter dem Einfluß des Feldes und der gegenseitigen Wechselwirkung bestimmen. Eine weitere Gesetzmäßigkeit (T) liefert der Teilchenerhaltungssatz und schließlich muß natürlich auch für jedes herausgegriffene Volumenelement die Energiebilanz (E) erfüllt sein. Die Beziehungen (M, G, T, E) beherrschen zusammen mit den Randbedingungen die Zustandsgrößen.

Diese allgemeine Feststellung gilt selbstverständlich auch noch vor den Elektroden, denn die genannten Erhaltungssätze, sowie die elektrodynamischen und gaskinetischen Beziehungen werden durch die Gegenwart der Elektrode natürlich nicht außer Kraft gesetzt. Trotzdem stößt die Behandlung der kathodischen Entladungsteile* auf wesentlich größere Schwierigkeiten als die Beschreibung der Säule, und zwar aus den folgenden Gründen:

Die Gesetzmäßigkeiten (M, G, T, E) sind zu kompliziert, als daß sie eine allgemeingültige Formulierung erlauben würden. Man muß vielmehr in jedem einzelnen Fall nach angemessenen Vereinfachungen suchen, die eine brauchbare formelmäßige Anschrift ermöglichen und dabei stößt man auf die erste ernste Schwierigkeit einer Theorie der elektrodischen Entladungsteile: Es läßt sich für keines der Gesetze eine geeignete Näherung finden, die auf den gesamten elektrodischen Entladungsbereich anwendbar wäre. Dies zwingt dazu, die elektrodischen Entladungsteile in achsialer Richtung in verschiedene Zonen zu unterteilen, die so gewählt werden müssen, daß für jede dieser Zonen eine ausreichende — in den verschiedenen Zonen selbstverständlich verschiedene — Näherung gefunden werden kann. Natürlich existieren diese Zonen nicht unabhängig voneinander, sondern werden untereinander verbunden durch zusätzliche

* Wir verstehen darunter hier und im folgenden das gesamte Gebiet vor den Elektroden, innerhalb dessen die Entladung von den Verhältnissen der ungestörten Säule abweicht.

Grenzbedingungen, die sich aus der Anwendung der Gesetze (M, G, T, E) auf die Umgebung der Grenzflächen ergeben.

Zu dieser Schwierigkeit der Formulierung tritt eine weitere Komplikation von seiten der Randbedingungen hinzu. Neben dem Einfluß der Wände des Entladungsgefäßes ist jetzt nämlich auch der Einfluß der elektrodischen Begrenzung von entscheidender Bedeutung. Dies hat zunächst die unangenehme Konsequenz, daß die Annahme der Zylindersymmetrie — die bei der Berechnung der Säule das Problem so vorteilhaft vereinfacht — fallengelassen werden muß. Die hierdurch bedingte größere Willkür drückt sich bei dem in [*1*] verwendeten Kanalmodell in dem zusätzlichen Freiheitsgrad des Parameters R der Endkontraktion aus. Aber nicht nur diese größere Mannigfaltigkeit der Randbedingungen kompliziert die Situation. Auch ihre formelmäßige Niederschrift wird wesentlich schwieriger, indem es nämlich nicht mehr genügt — wie in dem einfachen Fall der seitlichen Säulenbegrenzung — der Elektrode eine bestimmte, sinnvoll gewählte Temperatur zuzuordnen. Vielmehr muß jetzt auch diese Temperatur berechnet werden aus der Energiebilanz zwischen der Elektrode und dem sie umgebenden Gas.

Diese Schwierigkeiten — zusammen mit den in [*2*] *und* [*4*] *diskutierten Unsicherheiten der Parameter, beispielsweise des Akkomodationskoeffizienten, des Austrittspotentials (Gasbeladung) und des Grobfeinfaktors — machen es notwendig, sich von vorneherein auf eine qualitative Diskussion zu beschränken. Allerdings soll und kann diese qualitative Untersuchung allgemein und systematisch durchgeführt werden, damit sie einen möglichst weiten Bereich der beobachteten Erscheinungen zu deuten vermag. Die Kontraktionstheorie schlägt zu diesem Zweck folgenden Weg ein:*

Ist es schon in dem wesentlich einfacheren Fall der Bogensäule nicht möglich, die dynamische Entwicklung vom Zündkanal zur stationären Entladung zu verfolgen, so wäre es nach dem Gesagten sicher unbillig zu erwarten, daß etwas derartiges vielleicht bei der Beschreibung der elektrodischen Entladungsteile gelingen könne. Wir werden vielmehr auch in diesem Fall direkt den stationären Endzustand bestimmen. Dazu legen wir einen bestimmten Wert der Endkontraktion als fest vorgegeben zugrunde, teilen den elektrodischen Entladungsbereich achsial in die verschiedenen Zonen ein, berechnen jede dieser Zonen mit Hilfe der Gesetzmäßigkeiten (M, G, T, E) und prüfen, ob und wie sich die Grenzbedingungen zwischen den verschiedenen Zonen und die Randbedingungen zur Säule bzw. zur Elektrodenoberfläche befriedigen lassen. So verfahren wir für alle in Betracht kommenden Werte von R und erhalten auf diese Weise ein umfassendes Bild der elektrodischen Entladungserscheinung in Abhängigkeit von R. Gleichzeitig muß es sich zeigen — und darauf kommt es uns besonders an — ob und in welcher Weise bestimmte Werte der Endkontraktion bevorzugt sind und ob vielleicht

der Bogen überhaupt nur in ganz bestimmten Bereichen von R oder sogar nur mit ganz bestimmten diskreten Werten R der Endkontraktion existieren kann, — d. h. wir müssen eine Antwort auf die grundlegende Frage erhalten: „Warum und in welchem Maße kontrahiert sich der Bogen vor den Elektroden?"

Der skizzierte Weg wurde im Anschluß an [9] in den Arbeiten [1] bis [4] verfolgt. In [1] haben wir die Gesetzmäßigkeiten des Kontraktionsgebietes formuliert, in [2] diejenigen der Raumladungszone, während [3] und [4] die Stabilisierung des Bogens, d. h. die Beschränkung der Endkontraktion diskutieren. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die genannten Literaturstellen.

Wir interessieren uns hier nur für die Grenz- und Randbedingungen, welche den soeben angeführten Berechnungen zugrunde liegen, da die beabsichtigte Erweiterung an dieser Stelle ansetzen muß.

Sie gestalten sich einfach und unproblematisch an der Grenze Kontraktions-Raumladungszone (e), wo die Stetigkeit von Potential und Feldstärke gewährleistet sein muß. Das Potential können wir willkürlich zu $U_e = 0$ normieren. Die Eingangsfeldstärke $\mathfrak{E}_e$ der Raumladungszone ist aus den genannten Gründen mit der Ausgangsfeldstärke des Kontraktionsbereiches identisch und läßt sich dementsprechend aus den Berechnungen [1] gewinnen. Die genaue Auswertung in [2] zeigt allerdings, daß $\mathfrak{E}_e$ nur einen geringfügigen Einfluß auf die Verhältnisse im Raumladungsbereich ausübt.

Zur Bestimmung des Temperaturverlaufes im Kontraktionsbereiche dienen ganz entsprechende Randbedingungen hinsichtlich der Stetigkeit der Temperaturen und ihrer achsialen Ableitung an der säulenseitigen Grenze (0) der Kontraktionszone. Sie lauten

$$T_0 = T_s; \qquad \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = 0, \tag{1}$$

wenn T_s die Säulentemperatur bezeichnet.

Damit sind die Lösungen in der Kontraktionszone, wie im Raumladungsgebiet an sich festgelegt. Wir konnten jedoch noch nicht alle Randbedingungen befriedigen, denn, wie an der säulenseitigen Grenze (0) des Kontraktionsbereiches, so muß natürlich auch an der Grenze Kontraktionsgebiet-Raumladungszone (e) die Stetigkeit des Energie- und Stromtransportes gewährleistet sein.

Die Stetigkeit des Energietransportes verlangt, daß die aus dem Inneren des Kontraktionsgebietes zur Grenze (e) transportierte Energiemenge derjenigen entspricht, die aus der Umgebung (e) der Elektrode zugeführt wird. Die Stetigkeit des Stromtransportes ist gewährleistet, wenn der LANGMUIRsche Ionen-Sättigungsstrom zusammen mit dem

Emissionsstrom der Elektrode gerade die Gesamtstromstärke der Entladung decken kann.

Die Befriedigung dieser Grenzbedingungen bedeutet zunächst scheinbar eine gewisse Schwierigkeit insofern, als — wie wir oben bereits festgestellt hatten — die Lösungen in beiden Zonen bereits ohne Berücksichtigung dieser weiteren Bedingungen festgelegt sind. Die Situation bessert sich, wenn wir bedenken, daß zwar die achsiale Begrenzung der Raumladungszone festliegt, dagegen das Kontraktionsgebiet — definiert als die Zone zwischen ungestörter Säule und Raumladungsgebiet — in seiner achsialen Ausdehnung noch einen Freiheitsgrad enthält, der auf die genannte Energiebedingung abgestimmt werden kann. Danach bleibt uns nur noch die Forderung der Stetigkeit des Stromtransportes, deren Befriedigung allerdings jetzt tatsächlich bei fest vorgegebener Endkontraktion nicht mehr möglich ist. Soll auch dieser letzten Bedingung genügt werden — und dies ist selbstverständlich notwendig, wenn der Bogen überhaupt existenzfähig sein soll — so kann dies nur auf einem Wege geschehen: Wir müssen die Endkontraktion R als Variable betrachten und die Stetigkeit des Stromtransportes durch die Verfügung über diesen Parameter erreichen. Mit anderen Worten, — wir sehen ohne jede weitere Rechnung, daß der Bogenansatz nicht willkürlich wählbar sein kann. Vielmehr verlangen die statistischen, thermodynamischen und elektrodynamischen Gesetzmäßigkeiten (M, G, T, E) zusammen mit den Grenz- und Randbedingungen, daß der Bogen — wenn überhaupt — dann nur mit ganz bestimmten Werten der Endkontraktion existieren kann, wie sie sich an Hand der skizzierten Rechnung bestimmen lassen.

In der Erkenntnis der Bedeutung des Zusammenwirkens aller beschriebenen Einflüsse und ihrer bestmöglichen Formulierung liegt das Charakteristikum der Kontraktionstheorie, — keineswegs dagegen in bestimmten quantitativen Aussagen bezüglich irgendwelcher Teilvorgänge. Die Kontraktionstheorie wendet sich vielmehr gerade von dieser letzten Methodik ab, da die mangelhafte Kenntnis der verschiedenen eingangs genannten Parameter eine sichere quantitative Aussage praktisch sowieso ausschließt und das qualitative Verhalten vor den Elektroden eben nur unter Beachtung des Zusammenwirkens aller Einflüsse verstanden werden kann.

Die Berücksichtigung der elektrodischen Emission.

Bei der Ausführung der hier zusammengefaßten Gedankengänge haben wir in [*3*] für die Forderung der Stetigkeit des Energie- und Stromtransportes an der Grenze (e) vereinfachende Annahmen verwendet. Innerhalb des „strahlungsbestimmten Bereiches" sollte der Energietransport zur Kathode gegenüber dem sonstigen Energieumsatz der Kontraktionszone überhaupt vernachlässigbar sein. Innerhalb des

„leitungsbestimmten Bereiches" war als Energieverlust der Wärmeleitungsanteil des Gases eingesetzt, wie er sich für die Elektronentemperatur T_E gemäß

$$W_g = \sqrt{\frac{3kT_e}{M}} \cdot \frac{3}{8} \cdot p\left(1 - \frac{T_E}{T_e}\right) \tag{2}$$

berechnet, wo p den Druck bezeichnet. Die Elektrodentemperatur T_E wurde als konstant vorausgesetzt. Was den Stromtransport anbetrifft, so haben wir aus den bereits angegebenen Gründen reinen Ionenstrom im Raumladungsgebiet angenommen, nachdem eine Abschätzung [*2*], [*4*] gezeigt hatte, daß eine Beteiligung zwar nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, sich aber auch kein genauer Wert des Elektronenanteiles bestimmen ließ. Die beiden Bedingungen für den Strom und die Energie stehen — wir werden dies im folgenden genauer sehen — in einem engen Zusammenhang, indem die Energiebilanz die Temperatur T_E der Elektrode, diese Temperatur T_E aber ihrerseits wieder die Elektronenemission beeinflußt.

Die Berücksichtigung der Elektronenemissionsprozesse verlangt nicht nur eine Erweiterung der Kontinuitätsbedingung für den Stromtransport, sondern vor allen Dingen auch eine Verbesserung der beschriebenen Energiebilanz zur Elektrode hin aus folgenden Gründen.

Der Energieverlust durch Trägerabwanderung ist sowohl innerhalb des strahlungsbestimmten, wie auch des leitungsbestimmten Ansatzes als vernachlässigbar geringfügig angesetzt worden. Über die Berechtigung dieser Annahme läßt sich streiten. Wir waren der Meinung, daß jedes Ion zwar seine Ionisierungsenergie dem Kontraktionsbereich — zu dem wir ja auch die früher als Ionisationsgebiet bezeichnete Umordnungszone zählen — entzieht, andererseits aber wegen der hohen Einfallsgeschwindigkeit (äquivalent 100000° C) der Akkomodationskoeffizient wesentlich kleiner als 1 ist*. Demzufolge wird das Ion nach seiner Neutralisation einen wesentlichen Teil seiner Neutralisierungsenergie — zuzüglich der bei der Durchquerung des Raumladungsgebietes gewonnenen Energie, abzüglich der Austrittsenergie des Neutralisierungselektrons — an den Kontraktionsbereich zurückliefern. Wir kennen den Akkomodationskoeffizienten nicht genau und demgemäß bleibt die Voraussetzung, daß diese Energiezufuhr den Ionisierungsverlust des Kontraktionsbereiches gerade kompensiert, nur eine zweckmäßige Annahme, — eine Annahme allerdings, die mindestens ebenso viel Zutrauen verdient, wie die Voraussetzung eines Akkomodationskoeffizienten vom Wert 1.

* Im Zusammenhang mit dieser Behauptung haben wir bereits a. a. O. auf den experimentellen Nachweis energiereicher Gasstrahlen bei Niederdruckentladungen hingewiesen.

Der zweite kritische Punkt der Energiebilanz liegt in der Annahme einer fest vorgegebenen, von der Elektrodenbeschaffenheit und der Endkontraktion unabhängigen Elektrodentemperatur. Diese Annahme steht, wie bereits angedeutet wurde, in engem inneren Zusammenhang mit der Vernachlässigung der Elektronenstromkomponente.

Wir werden jetzt aus einer sorgfältigeren Energiebilanz genauere Ergebnisse für die Abhängigkeit $T_E(R)$ zu gewinnen suchen, deren Kenntnis wir zur Berechnung des Verlaufes der Elektronenemission und damit zur Verbesserung der Formulierung der Stromkontinuität unbedingt benötigen.

Die Elektrodentemperatur im Ansatzpunkt des Bogens ist bestimmt durch die auf die Elektrode übertragene Energiemenge, die Ausbreitung der Energie in der Elektrode und die Ableitung der Energie an der Elektrodenoberfläche durch die kalten Gase des Außenraumes. Die Formulierung der Energiezufuhr, der Wärmeleitung in der Elektrode und des Wärmeübergangs zwischen der Elektrode und dem Gas ist eine schwierige Aufgabe, die wir — wie sich im folgenden zeigen wird — nicht zu Ende führen können, ohne Vereinfachungen vorzunehmen. Wir legen in diesem Sinne eine halbkugelförmige Elektrode vom Radius R_0 zugrunde, deren äußere Oberfläche sich auf der Temperatur T_a befinde, während die Temperatur der inneren — ebenfalls halbkugelförmig gedachten — Fläche des Bogenansatzes (Radius R) durch die Temperatur T_E gekennzeichnet sei. Der Energieverlust an der Schnittfläche wird nicht berücksichtigt. Dieses Modell ist zwar auch noch sehr roh, dürfte jedoch die Verhältnisse qualitativ richtig beschreiben und kommt den wahren Gegebenheiten zweifellos wesentlich näher, als der Ansatz konstanter Temperatur T_E. Bezeichnen wir mit T_g die Temperatur des Gases in der Umgebung der Elektrode und ist $\varkappa_E$ der Wärmeleitungskoeffizient des Elektrodenmaterials und $\varkappa_0$ die Wärmeübergangszahl, so gelten unter den genannten Voraussetzungen die Beziehungen

$$T_E - T_a = \frac{W_E}{2\pi\varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{3}$$

und

$$T_a - T_g = \frac{W_E}{2\pi\varkappa_0 R_0^2}, \tag{4}$$

woraus

$$T_E = T_g + \frac{W_E}{2\pi\varkappa_0 R_0^2} + \frac{W_E}{2\pi\varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \tag{5}$$

folgt, wenn W_E die im Bogenansatz zugeführte Gesamtenergie angibt. W_E enthält zunächst den reinen Wärmeleitungsanteil W_g gemäß Gl. (2), wie wir ihn bereits in [3] berücksichtigt haben, — darüber hinaus aber auch die Energiezufuhr der einfallenden Ionen, wie den Energieverlust durch die Auslösung der Emissionselektronen. Diese letzten Anteile

legen wir wie folgt fest. Die Ionen bringen beim Auftreffen auf die Elektrodenoberfläche neben ihrer Rekombinationsenergie eU_i, den Energieanteil eU_r mit, den sie innerhalb der Raumladungszone aufgenommen haben. Andererseits muß zur Neutralisierung jedes Ions natürlich ein Elektron aus der Kathode freigemacht werden und zu diesem Zweck ist ein Energiebetrag in Höhe der Austrittsarbeit eU_a erforderlich. Bezeichnet γ den Bruchteil der Elektronenemission am Gesamtstrom I, so können wir die von den Ionen an die Elektrode abgegebene Energiemenge mit

$$W_+ = a(1-\gamma)\, I\,(U_i + U_r - U_a) \tag{6a}$$

angeben, wenn a den Akkomodationskoeffizienten kennzeichnet. Da von der Elektrode außerdem die Elektronenstromkomponente γI emittiert wird, so ist in der Energiebilanz noch ein Anteil

$$W_- = \gamma I \cdot U_a \tag{6b}$$

in Abzug zu bringen, welcher der Auslösungsenergie dieser Elektronen Rechnung trägt. Damit ergibt sich für W_E schließlich aus (2), (6a) und (6b) die Beziehung

$$W_E = a \cdot I \cdot (U_i + U_r - U_a)\left\{1 - \frac{\pi R^2 j}{I}\left(1 + \frac{U_a}{a(U_i + U_r - U_a)}\right)\right\} + W_g, \tag{7a}$$

wo wir γ mit Hilfe der Emissionsdichte j durch

$$\gamma = \frac{\pi R^2 j}{I} \tag{7b}$$

ausgedrückt haben.

Aus (7) und (5) erhalten wir für den Zusammenhang zwischen T_E und T_e die Beziehung

$$T_E = \frac{T_g' + S \cdot \sqrt{T_e}}{1 + S/\sqrt{T_e}} \tag{8a}$$

mit

$$S = \left\{\frac{1}{2\pi \varkappa_0 R_0^2} + \frac{1}{2\pi \varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)\right\}\sqrt{\frac{3k}{M}} \cdot \frac{3}{8}\, p \tag{8b}$$

und

$$\left.\begin{aligned} T_g' = T_g + \left\{\frac{1}{2\pi \varkappa_0 R_0^2} + \frac{1}{2\pi \varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)\right\} \times \\ \times \left\{1 - \frac{\pi R^2 \cdot j\,(\mathfrak{E}_K, T_E)}{I}\left(1 + \frac{U_a}{a(U_i + U_r - U_a)}\right)\right\} \cdot I \cdot a(U_i + U_r - U_a). \end{aligned}\right\} \tag{8c}$$

Setzen wir $T_g = 1000°$ C und $R_0 = 0{,}2$ cm ein, so ist in diesen Gln. (8) zunächst noch die Übergangszahl $\varkappa_0$, die Feldstärke $\mathfrak{E}_K$ und der Akkomodationskoeffizient a unbekannt. $\varkappa_0$ erhalten wir aus dem Anschluß an die Untersuchungen in [3], wo für $R = {}^1/_{100}$, $T_E = 2500°$ C verwendet worden war. Die Feldstärke $\mathfrak{E}_K$ bestimmt sich aus den Gesetzen der

Raumladungsbewegung [2] unter Verwendung der in [3] diskutierten LANGMUIRschen Ionensättigungsstromkurven. Für den Akkomodationskoeffizienten müssen wir eine vernünftige, mit dem Vorgang konsistente Annahme machen. Wir erreichen dies, indem wir a ebenso wie $\varkappa_0$ an die Untersuchungen [1], [3] durch die Festsetzung anschließen, daß für $R = {}^1/_{100}$ und fehlende Elektronenstromkomponente der Trägerenergieverlust des Kontraktionsbereiches vernachlässigbar ist. Aus dieser Bedingung folgt

$$a = \frac{U_r - U_a}{U_i + U_r - U_a}. \tag{9}$$

Nachdem so die verschiedenen Parameter bestimmt sind, erhalten wir mit $U_r - U_a \simeq U_a$ aus (8) für den Zusammenhang zwischen T_E und T_e die Beziehung

$$T_E = \frac{T_g + \left\{\frac{1}{2\pi\varkappa_0 R_0^2} + \frac{1}{2\pi\varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)\right\}\left\{1 - \frac{2\pi R^2 j(\mathfrak{E}_K, T_E)}{I}\right\} I \cdot U_a + S \cdot \sqrt{T_e}}{1 + S/\sqrt{T_e}} \tag{10}$$

mit

$$S = \left\{\frac{1}{2\pi\varkappa_0 R^2} + \frac{1}{2\pi\varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)\right\}\sqrt{\frac{3k}{M}} \cdot \frac{3}{8} \cdot p. \tag{10b}$$

Die Elektronenstromdichte j ist dabei durch

$$\left.\begin{aligned} j = 1{,}55 \cdot 10^{-6} \frac{\mathfrak{E}_K^2}{U_a}\left\{1 + \frac{4 \cdot 10^8 \cdot T^2 \cdot U_a}{\mathfrak{E}_K^2}\right\} \times \\ \times \exp_{10}\left\{-2{,}18 \cdot 10^7 \cdot \frac{U_a^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{E}_K} v\left(\frac{3{,}62 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\mathfrak{E}_K}}{U_a}\right)\right\} \end{aligned}\right\} \tag{11a}$$

bzw.

$$j = \frac{4\pi m (kT)^2 \cdot e}{h^3} \frac{x}{x-1} \exp\left\{-\frac{eU_a - \sqrt{e^3 \mathfrak{E}_K}}{kT}\right\} \quad \text{mit } x = \frac{\pi^2 \cdot \sqrt{2m \cdot k \cdot T}}{e^{\frac{1}{2}} \cdot \mathfrak{E}_K^{\frac{3}{2}} \cdot h} \tag{12}$$

gegeben, je nachdem $\mathfrak{E}_K$ und T_E der Bedingung

$$\mathfrak{E}_K > \frac{4\pi k \cdot \sqrt{2m\, U_a}\, T}{h \cdot \sqrt{e}} \tag{11b}$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_K < \left(\frac{\pi^2 \cdot \sqrt{2m} \cdot k \cdot T}{e^{\frac{1}{2}} \cdot h}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{12b}$$

genügen.

Ein Blick auf die Formeln (10) und (11) genügt, um zu erkennen, wie sehr sich die Problemstellung — trotz der immer noch vereinfachenden Annahme — durch die Berücksichtigung der Emissionsprozesse kompliziert hat. Es wird verständlich, warum wir es für gegeben hielten, in den ersten grundlegenden Überlegungen diese weniger übersichtlichen

Gedankengänge möglichst zu vermeiden. Es würde zu weit führen, die Berechnung der T_e und T_E aus den Formeln (10) und (11) hier im Detail wiederzugeben. Wir wollen nur kurz skizzieren:

In dem „strahlungsbestimmten Bereich", wo die Energiebilanz des Kontraktionsgebietes von der Wechselwirkung mit der Elektrode weitgehend unabhängig sein soll, legen wir wie oben T_e aus den Untersuchungen der Arbeit [3] zugrunde. Wir sind uns dabei bewußt, daß dies im Bereich starker Kontraktionen nicht mehr ganz richtig ist, da dem Kontraktionsgebiet die von den Feldelektronen in der Raumladungszone gewonnene Energie zugeführt wird. Auch die Unsicherheit der Berechnung von $\mathfrak{E}_K$ aus den Raumladungsgesetzen bedingt eine weitere Ungenauigkeit. Hat man sich jedoch angenäherte Werte von $\mathfrak{E}_K(R)$ und $T_e(R)$ im „strahlungsbestimmten Bereich" beschafft, so stellt (10) mit (11) eine Gleichung für die Bestimmung der Funktion $T_E(R)$ dar — allerdings eine Gleichung, deren Lösung erhebliche Schwierigkeiten bereitet, hauptsächlich deswegen, weil die Elektronenstromdichte selbst noch von T_E abhängig ist. Wir konnten an Hand eines sukzessiven Näherungsverfahrens brauchbare Werte für T_E innerhalb des „strahlungsbestimmten Bereiches" berechnen.

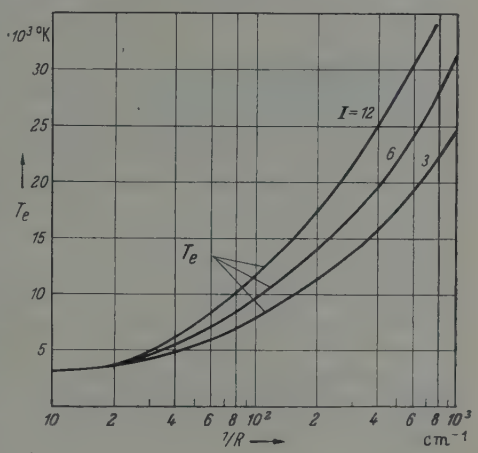


Fig. 1. Temperatur T_e an der Grenze Kontraktionsgebiet—Raumladungszone als Funktion der Endkontraktion R für drei Entladungsstromstärken $I = 3$, 6 und 12 Amp.

Im „leitungsbestimmten Bereich" wird die Aufgabe fast hoffnungslos. Hier lassen sich die Werte $T_e(R)$ nicht mehr aus [3] entnehmen, da der Einfluß der Elektrodentemperatur in diesem Bereich entscheidend ist und a. a. O. die einfache Annahme konstanter Temperatur zugrunde gelegt wurde. Wir müssen vielmehr auf den der Gl. (15) der Arbeit [3] entsprechenden Zusammenhang zwischen T_e und T_E zurückgreifen, der die Stetigkeit des Energietransportes an der Grenze (e) gewährleistet. Aus dieser Beziehung und der Gl. (10), (11) können wir dann zunächst T_e und damit auch T_E gewinnen. Zur Lösung dieser äußerst umständlichen Aufgabe haben wir uns teils numerischer, teils graphischer Methoden bedient.

Das Ergebnis der hier skizzierten Berechnungen ist in den Fig. 1 und 2 demonstriert.

Fig. 1 gibt $T_e(R)$ für drei Stromstärken (3, 6, 12 Amp) an. Diese Kurven stimmen in dem Gebiet starker Kontraktion mit den Resultaten

in [3] überein, während sie in den leitungsbestimmten Bereichen von diesen Ergebnissen abweichen. Allerdings ist die Abweichung geringfügig und wird auch durch die Eigenschaften der Elektrode nur wenig beeinflußt.

Fig. 2 ist außerordentlich aufschlußreich. Die unterbrochenen Kurven geben $T_E(R)$ für $T_g = 1000°$ C ebenfalls für die drei Stromstärken 3, 6 und 12 Amp wieder. In der gleichen Abbildung sind außerdem drei weitere (ausgezogene) Temperaturkurven $T_E(R)$ eingezeichnet, denen eine mit zunehmender Stromstärke ansteigende Temperatur T_g des ableitenden Gases zugrunde gelegt wurde. Und zwar gilt $I = 3$ Amp, $T_g = 1000°$ C; $I = 6$ Amp, $T_g = 1250°$ C und $I = 12$ Amp, $T_g = 1500°$ C. Befindet sich die Kathode — wie bei den experimentellen Beobachtungen in [7] — oberhalb des Bogens, so geben diese ausgezogenen Kurven für zunehmendes T_g die Verhältnisse zweifellos besser wieder, als die unterbrochenen mit konstantem T_g. Ja, es ist sogar zu erwarten, daß T_g in dem Strombereich zwischen 3 und 12 Amp sogar noch wesentlich stärker als von 1000 auf 1500° C ansteigt*.

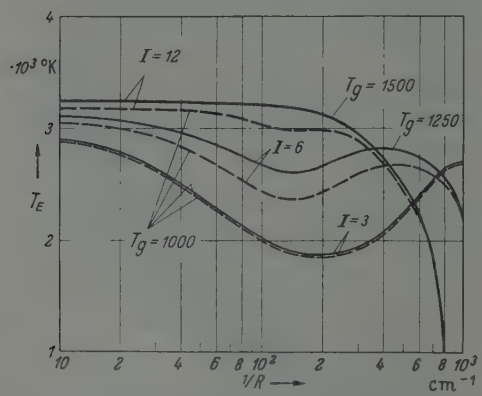


Fig. 2. Elektrodentemperatur T_E im Bogenansatz als Funktion der Endkontraktion R für verschiedene Stromstärken I und verschiedene Gastemperaturen T_g.

Der Kurvenverlauf $T_E(R)$ ist durchaus einleuchtend. Ausgehend von mittleren Kontraktionen ($R = 1/100$) nimmt mit abnehmender Einschnürung die Temperatur zunächst zu, da die Energiezufuhr durch Wärmeleitung wächst. Die Temperaturzunahme geht jedoch sofort zurück, wenn die Elektronenemissionsprozesse zum Zuge kommen. Wegen deren exponentieller Abhängigkeit von T_E bedingt eine geringe Temperaturerhöhung bereits ein starkes Anwachsen der Elektronenstromkomponente und damit naturgemäß einen starken Energieverlust der Elektrode. Die Temperatur kann daher nicht mehr so rasch ansteigen, sondern wächst nach dem Einsetzen der Elektronenemission nur noch sehr langsam an.

* Wir haben die Berechnung des Verlaufes $T_E(R)$ der Elektrodentemperatur zum Vergleich auch lediglich unter Berücksichtigung des Wärmeleitungsanteiles von W_E durchgeführt. Es ergaben sich Kurven, die von denjenigen der Fig. 2 völlig verschieden waren und es zeigte sich somit einmal mehr, wie wichtig es ist, bei der Behandlung der elektrodischen Entladungsteile *alle* Einflüsse zu berücksichtigen.

Daß dieser Bereich konstanter Temperatur bei hohem Strom früher erreicht wird als bei geringem Strom, ist selbstverständlich. Auch wenn wir vom mittleren Kontraktionen nach stärkeren Einschnürungen hin fortschreiten, werden wir ein Anwachsen der Temperatur vorhersagen, da sich die Energiezufuhr der Ionen auf eine kleinere Ansatzfläche konzentriert. Eine Abweichung von diesem Verhalten ist zu erwarten, wenn infolge der Kontraktion die Feldstärke so stark anwächst, daß Autoelektronenemission von Bedeutung wird, die der Elektrode wieder einen zusätzlichen Energieverlust zufügt und die Temperatur erniedrigt. Und zwar bleibt in diesem Fall die Temperatur nicht — wie bei schwacher Kontraktion — konstant, sondern, da jetzt die Feldstärke und nicht die Temperatur selbst für die Emission verantwortlich ist, sinkt die Temperatur ab. Man kann einen steilen Abfall vorhersagen, da die Feldstärke mit der Kontraktion rasch zunimmt und die Elektronenemission — und damit auch der Energieverlust — mit $\mathfrak{E}_K$ exponentiell anwächst. Auch diese Erwartung bestätigen die Kurven der Fig. 2. Der Unterschied zwischen den Kurven verschiedener Stromstärke und Außentemperatur T_g ist ohne weiteres verständlich.

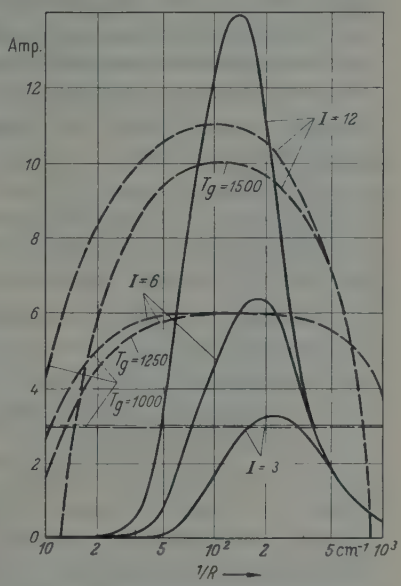


Fig. 3. Stabilisierungsdiagramm für verschiedene Stromstärken und Gastemperaturen. Stark ausgezogene Kurven geben den Verlauf des LANGMUIRschen Ionen-Sättigungsstromes wieder. Schwach ausgezogene Kurven kennzeichnen die Entladungsstromstärke. Gestrichelte Kurven stellen die Differenz $I - I_e(R)$ des Gesamtentladungsstromes abzüglich des Emissionsstromes der Kathode als Funktion der Endkontraktion dar.

Nachdem wir die Elektrodentemperatur $T_E(R)$ und die Temperatur T_e an der Grenze der Raumladungszone mühsam ermittelt haben, sind wir dem angestrebten Ziel — einer verbesserten Formulierung der Stromkontinuität — greifbar nahe gerückt. Mit Hilfe der Fig. 2 und der Formel (11) können wir — allerdings wieder mit einiger Mühe — die Elektronenstromkomponente $\pi R^2 \cdot j(R)$ berechnen. Aus T_e und der Formel (21) in [3] ergeben sich die LANGMUIRschen Sättigungsstromkurven. Beide tragen wir in ein Diagramm ein und erhalten die Fig. 3, wo der LANGMUIRsche Sättigungsstrom ausgezogen ist und die gestrichelten Kurven $I - I_e(R) = I - \pi R^2 \cdot j(R)$ den Gesamtstrom abzüglich der Emissionsstromkomponente angeben. Die dünn ausgezogenen Kurven kennzeichnen die jeweilige Gesamtstromstärke.

Wieder sind die Resultate für drei Stromstärken 3, 6 und 12 Amp eingetragen *.

Das Ergebnis ist sehr bemerkenswert. Bei der Stromstärke von 3 Amp ist keine nennenswerte Elektronenstromkomponente vorhanden. Der Bogen hat zwei Kontraktionswerte zur Auswahl, von denen er nach den Ausführungen in [3] den spannungsärmeren einnimmt. Für $I = 6$ liegen die Verhältnisse grundsätzlich nicht anders. Die Elektronenemission ist noch gering. Der Bogen kann auch jetzt nur zwei Kontraktionswerte im Bereich der mittleren Kontraktionen annehmen. Der neue und sehr bemerkenswerte Effekt tritt dagegen bei 12 Amp auf. Jetzt hat der Bogen nicht mehr ausschließlich zwei Stabilisierungsmöglichkeiten bei mittleren Kontraktionen, sondern darüber hinaus zwei weitere Ansatzmöglichkeiten, — die eine bei sehr starker Kontraktion, die zweite bei außerordentlich geringer Kontraktion. Im letzten Fall setzt der Bogen praktisch mit vollem Säulenquerschnitt an.

Hätte man nicht bereits Beobachtungen darüber gemacht, daß bei hohen Stromstärken der Bogen ohne Kontraktion — brennflecklos — an der Elektrode ansetzen kann, — auf Grund dieser rein theoretischen Überlegungen müßte man die Existenzmöglichkeit des brennflecklosen Bogens für hohe Stromstärken fordern.

Man wird vielleicht einwenden, damit sei zwar die prinzipielle Möglichkeit des kontraktionslosen Ansatzes bei hohen Stromstärken nachgewiesen, es fehle jedoch noch eine wesentliche Erklärung, — die Antwort auf die Frage: „Warum bleibt der Bogen, der sich ja bei den kleinen Stromstärken zweifellos in dem Bereich der mittleren Kontraktionen stabilisieren muß und auch stabilisiert, — warum bleibt der Bogen nicht auch bei den großen Stromstärken in diesem mittleren Kontraktionsbereich, der ja nach wie vor zwei mögliche Stabilisierungspunkte enthält? Warum schlägt der Bogen um?

Es scheint besonders befriedigend, daß sich auch diese Frage des Umschlages auf Grund der Kontraktionstheorie verstehen läßt. Wir berechnen zu diesem Zweck den differentiellen Spannungsbedarf der elektrodischen Entladungsteile und tragen ihn als Funktion der Endkontraktion auf. Den entsprechenden Anteil U_k der Kontraktionszone können wir innerhalb des strahlungsbestimmten Bereiches an Hand der Gl. (26) [3] bestimmen und auch innerhalb des leitungsbestimmten Bereiches läßt sich das in [3] verwendete Verfahren übernehmen und U_k an Hand des Energieverlustes abschätzen. Nur gestaltet sich hier die Formulierung infolge der größeren Allgemeinheit etwas anders. Wir

* Da es uns hier nur auf die Änderung der Verhältnisse mit der Stromstärke ankommt, haben wir die Sättigungsstromkurven mit dem in [3] diskutierten Korrekturfaktor 2 multipliziert.

haben die nach [3] und dem Vorgang Gl. (5) unmittelbar einleuchtende Formel

$$U_k = \frac{T_E - T_g}{I\left\{\frac{1}{2\pi\varkappa_0 R_0^2} + \frac{1}{2\pi\varkappa_E}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)\right\}} \tag{13}$$

mit Hilfe der Fig. 2 auszuwerten. Der Spannungsanteil U_r der Raumladungszone ergibt sich ohne Schwierigkeit aus den Gesetzen der Raumladungsbewegung, die so wohlbekannt sind, daß wir hier auf ihre Niederschrift verzichten können.

In der Fig. 4 ist der Spannungsbedarf U_k (dünn ausgezogen) und die Gesamtspannung $U = U_k + U_r$ (stark ausgezogen) gegen $1/R$ aufgetragen. Das Ergebnis — insbesondere der Verlauf der U-Kurven — ist sehr charakteristisch und erklärt die Erscheinung des unstetigen Umschlages in den brennflecklosen Ansatz bei hohen Stromstärken. Bei kleinen und mittleren Stromstärken ist der Bogen nicht nur durch die Stabilisierungsbedingung auf zwei Kontraktionswerte des mittleren Bereiches festgelegt, sondern der Spannungsverlauf zeigt darüber hinaus, daß dieser Bereich mittlerer Kontraktion auch spannungsmäßig gegenüber den geringen und starken Kontraktionen begünstigt ist. Allerdings kann sich diese Tatsache nicht auswirken, da die letztgenannten Gebiete ohnehin wegen der Stabilisierungsbedingung ausgeschlossen sind. Für unsere augenblicklichen Überlegungen hat der Verlauf der Spannungskurven jedoch Interesse und es ist besonders bemerkenswert, daß mit zunehmendem Entladungsstrom der spannungsgünstige Bereich sich ganz deutlich nach den Gebieten geringerer Kontraktion verschiebt, so daß bei 12 Amp der kontraktionslose Ansatz gegenüber den mittleren Kontraktionen ganz erheblich günstiger liegt. Er ist bei dieser Stromstärke die stabile Ansatzform und der Bogen wird dementsprechend mit wachsendem Strom in die kontraktionslose Form umschlagen müssen, sowie mit der Stromerhöhung der entsprechende Stabilisierungspunkt gemäß Fig. 3 möglich wird. Welcher Art die bei diesem Umschlag eintretende Spannungsänderung ist, hängt im wesentlichen von der Zuordnung der

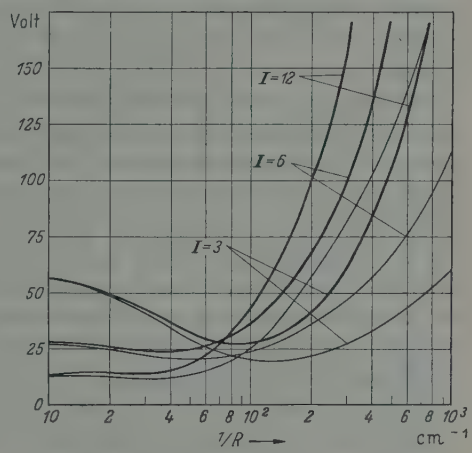


Fig. 4. Die stark ausgezogenen Kurven geben den differentiellen Gesamtspannungsbedarf U der kathodischen Entladungsteile als Funktion der Endkontraktion wieder. Die schwach ausgezogenen Kurven kennzeichnen den Spannungsanteil des Kontraktionsgebietes.

Kurven aus Fig. 4 und 5 ab. Tritt nämlich die Stabilisierungsmöglichkeit des kontraktionslosen Ansatzes bereits bei Stromstärken auf, deren Spannungskurven dem Verlauf $I = 3$ Fig. 4 ähneln, d. h. schon bei Spannungskurven, die noch die mittlere Kontraktion begünstigen, so wird zunächst kein Umschlag erfolgen, sondern dies geschieht erst bei weiterer Stromerhöhung, wenn der kontraktionslose Ansatz spannungsgünstiger wird. Unter diesen Umständen muß man einen Umschlag praktisch ohne Spannungsänderung erwarten. Tritt dagegen die brennflecklose Stabilisierungsmöglichkeit erst bei Stromstärken auf, deren Spannungskurven bereits eine erhebliche Begünstigung des kontraktionslosen Teiles — wie beispielsweise für $I = 12$ Fig. 4 — aufweisen, so muß mit einer erheblichen Spannungsänderung gerechnet werden. Dies gilt um so mehr, als bei dem brennflecklosen Ansatz mit reinem Elektronenstrom der Spannungsanteil U_r der Raumladungszone in Fig. 4 natürlich unter Berücksichtigung der kleinen Masse und des entgegengesetzten Ladungsvorzeichens der Elektronenkomponente in Rechnung zu setzen ist. Unsere qualitative Behandlung vermag nicht zuverlässig zu beurteilen, welcher von beiden Fällen für das Beispiel der Hg-Entladung zutrifft.

Der Einbau der elektrodischen Elektronenemission in die Kontraktionstheorie vollzieht sich ohne Schwierigkeiten und führt zu einer wesentlichen Vervollständigung und Abrundung der Theorie. Insbesondere fügt sich bei Berücksichtigung der Elektronenemission der Kathode die Erscheinung des brennflecklosen Bogens harmonisch in die Kontraktionstheorie ein. Die starke Abhängigkeit des Umschlages von den wärmetechnischen Eigenschaften der Elektrode, sowie die auffallende Erscheinung der Unstetigkeit dieses Umschlagvorganges ergeben sich zwangsläufig aus den theoretischen Überlegungen.

Literatur.

[1] Ecker, G.: Z. Physik **132**, 248 (1952). — [2] Ecker, G.: Z. Physik **135**, 105 (1953). — [3] Ecker, G.: Z. Physik **136**, 1 (1953). — [4] Ecker, G.: Z. Physik **136**, 556 (1954). — [5] Ecker, G.: Bericht der Arbeitstagung Gasentladungsphysik in Halle, S. 148, 1953. — [6] Thouret, W., W. Weizel u. P. Günther: Z. Physik **130**, 621 (1951). — [7] Weizel, W., u. W. Thouret: Z. Physik **131**, 170 (1952). — [8] Weizel, W., u. G. Ecker: Z. Physik **127**, 495 (1950). — [9] Weizel, W., R. Rompe u. M. Schön: Z. Physik **115**, 179 (1940).

Dr. G. Ecker, Bonn, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 463—475 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule und aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Der fundamentale Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und Spannungsfunktionen.

Von

EKKEHART KRÖNER.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. Mai 1955.)

Es wird gezeigt, daß zur vollständigen Beschreibung des Zustands eines Körpers, der durch — gegebenenfalls mit einer tensoriellen Dichte α verteilte — Versetzungen beansprucht wird, nichtsymmetrische Verzerrungstensoren ε (aber nur symmetrische Spannungstensoren σ) herangezogen werden müssen. Der antimetrische Teil von ε beschreibt Gitterrotationen bzw. -krümmungen, wie sie z. B. bei plastisch verformten Medien röntgenographisch nachgewiesen werden. Zur elastizitätstheoretischen Behandlung müssen die Kompatibilitätsbedingungen von DE ST. VENANT durch eine neue Gleichung von sehr allgemeiner Gültigkeit ersetzt werden [Gl. (11)]. Der durch die Gleichungen $\sigma = \mathrm{Rot}\,\varphi$, $\mathrm{Div}\,\varphi = 0$ definierte Spannungsfunktionstensor φ kann als ein (tensorielles) Potential für Versetzungen gedeutet werden. φ eignet sich besonders zur Berechnung der mit einer Versetzungsverteilung α verbundenen Spannungen. In §6 sind die wichtigsten Begriffe und Gleichungen zusammenfassend besprochen.

§ 1. Einführung. Bisherige Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit werden Spannungszustände betrachtet, die ohne Einwirkung von Kräften zustande kommen, mit anderen Worten für die $\mathrm{Div}\,\sigma = 0$ gilt, wenn $\sigma(\mathfrak{r})$ der Spannungstensor ist. Der fragliche Abschnitt der Elastizitätstheorie wird im allgemeinen als „Theorie der inneren Spannungen" oder auch „Theorie der Eigenspannungen" bezeichnet[1]. Als Ursache solcher Spannungen kommen verschiedene Einflüsse in Frage, z. B. Magnetostriktion, Fehlordnung im Gitterbau von Kristallen, wie sie etwa durch plastische Verformung erzeugt wird, Temperaturschwankungen u. a. m. Die elastische Wirkung all dieser Einflüsse kann durch den sog. Inkompatibilitätstensor (η) beschrieben werden, der seinerseits wieder als die Ursache der inneren Spannungen angesehen werden kann. Die Bestimmung der inneren Spannungen zerfällt dann in zwei Teile. Zuerst hat man aus den physikalischen Gegebenheiten den Inkompatibilitätstensor η als Funktion des Ortes $\mathfrak{r}$ zu ermitteln. Dies ist eine Aufgabe überwiegend physikalischer Natur.

[1] An neueren Arbeiten auf diesem Gebiet vgl. z. B. ESHELBY, J. D.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **244**, 87 (1951) und KRÖNER, E.: Z. angew. Phys. **7**, 249 (1955).

Ist sie einmal gelöst, so kommt der mathematische Teil, die Bestimmung der inneren Spannungen aus dem nunmehr gegebenen Inkompatibilitätstensor. Diese Aufgabe kann stets mit Hilfe der vom Verfasser eingeführten räumlichen Spannungsfunktionen erledigt werden[1].

Die folgenden Betrachtungen betreffen vor allem die physikalischen Fragen der Theorie der inneren Spannungen. ESHELBY[1] hat den allgemeinsten Fall innerer Spannungen (räumlich verteilte Inkompatibilitäten) behandelt und auf die physikalische Realität der Inkompatibilitäten hingewiesen. NABARRO[2] erkannte, daß eine solche Inkompatibilitätsverteilung mit einer stetigen Verteilung von Versetzungen gleichwertig ist. Der genaue Zusammenhang blieb aber noch offen. Vom Verfasser[1] wurde gezeigt, daß jeder diskreten Versetzungslinie eine stimmte Inkompatibilität zuzuordnen ist. Die betreffende Formel lautet *

$$\eta = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{t}\,\mathfrak{b} \times \nabla - \nabla \times \mathfrak{b}\,\mathfrak{t}), \tag{1}$$

wo $\mathfrak{t}$ der Tangenteneinheitsvektor der betreffenden Linie, $\mathfrak{b}$ der zugehörige BURGERS-Vektor ist. Differenziert wird $\mathfrak{t}$**.

Weitere Ergebnisse verdankt man NYE[3]. Er betrachtet Scharen von diskreten Versetzungslinien in Kristallen, die so dicht beieinander liegen sollen, daß es sinnvoll ist, über eine größere Anzahl von ihnen zu mitteln. NYEs Ergebnisse, soweit sie uns hier interessieren, lauten: Jede solche Verteilung von Versetzungslinien läßt sich durch einen nichtsymmetrischen ortsabhängigen Tensor 2. Stufe (α) beschreiben. Mit jeder Verteilung von Versetzungen ist eine bestimmte mittlere Krümmung des Gitters des betreffenden Kristalls verbunden. Diese ändert sich nicht, wenn man die Dichte der Versetzungen (etwa n_i pro cm² und BURGERS-Vektor $\mathfrak{b}_i$) steigert und gleichzeitig die BURGERS-Vektoren $\mathfrak{b}_i$ abnehmen läßt, so daß die Produkte $n_i\,\mathfrak{b}_i$ konstant bleiben. Wenn man in dieser Weise die $\mathfrak{b}_i$ gegen 0 gehen läßt, verschwindet bei ganz speziellen Versetzungsverteilungen die elastische Energie, während die Gitterkrümmung erhalten bleibt. Das Bestreben, solche Versetzungsanordnungen zu bilden, führt z. B. zu den bekannten Erscheinungen der Polygonisation und der Feinkorngrenzenbildung. Für solche Versetzungsanordnungen minimaler Energie konnte NYE den Zusammenhang zwischen Versetzungstensor α und Gitterkrümmungstensor $\varkappa(\mathfrak{r})$ angeben. Er lautet ***

$$\varkappa = \alpha - \tfrac{1}{2}\alpha_I I. \tag{2}$$

* Für die notwendigen Tensorrechnungen wurde die Bezeichnungsweise nach M. LAGALLY (Vorlesungen über Vektorrechnung, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1928) verwendet.

** Vgl. hierzu den Anhang.

*** NYE verwendet, genau genommen, den zu α transponierten Tensor, der physikalisch aber nichts anderes bedeutet.

[2] NABARRO, F. R. N.: Adv. Phys. 1, 269 (1952).

[3] NYE, J. F.: Acta Met. 1, 153 (1953).

Dabei ist α_I der 1. Skalar (Tensorspur) von α, I der Einheitstensor 2. Stufe. Der Krümmungstensor $\varkappa$ wird definiert durch die Gleichung $d\vec{\Phi} = \varkappa \cdot d\mathfrak{r}$, wo $\vec{\Phi}$ der axiale Vektor ist, der die Rotation der einzelnen Volumenelemente beschreibt. Gleichwertig hiermit ist die Definition

$$\varkappa = \vec{\Phi} \nabla. \tag{3}$$

Die NYEschen Ergebnisse stehen außerhalb der bisher entwickelten Theorien der inneren Spannungen*. In einer genügend allgemeinen Theorie sollten sie jedoch genau so enthalten sein, wie die eigentliche Spannungsbestimmung. Eine solche Theorie müßte den Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte α und Krümmung $\varkappa$ für beliebig allgemeine Versetzungsverteilungen, also nicht für solche minimaler elastischer Energie geben und gleichzeitig die zugehörigen Spannungen liefern. Eine Theorie, die das leistet, wird im folgenden gegeben.

§ 2. Die Grundgleichungen.

Bei der Aufstellung der Theorie lassen wir uns von der kürzlich vom Verfasser** ausführlich dargestellten Analogie zwischen der Theorie der inneren Spannungen und der Theorie der Magnetfelder stationärer Ströme leiten. Betrachtet man in der letzteren zunächst lineare Ströme, so kann man diese durch die Linien L, längs deren sie fließen, und durch die zugehörigen Stromstärken i kennzeichnen. Beim Übergang zu stetig verteilten Strömen stellt man sich vor, daß die Anzahl der linearen Ströme immer mehr zunimmt, wobei die Stromstärken gleichzeitig abnehmen, so daß die Gesamtströme überall endlich bleiben. Man gelangt so zu dem Begriff der Stromdichte $\mathfrak{j}$, zu definieren etwa durch eine der beiden Gleichungen

$$\mathfrak{j} = di/d\mathfrak{f}, \qquad i = \iint_F d\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{j},$$

wo $d\mathfrak{f}$ irgendein vektorielles Flächenelement bedeutet. Die rechte Gleichung gibt den durch eine beliebige Fläche F durchgehenden Gesamtstromfluß i. Nun ist bekanntlich der Strom, der durch alle möglichen Flächen F durchgeht, der gleiche, wenn diese Flächen nur den gleichen Rand R haben. Deshalb muß sich das Flächenintegral in ein Linienintegral umwandeln lassen. Hierzu ist notwendig und hinreichend, daß $\mathfrak{j}$ ein Rotor, also $\operatorname{div} \mathfrak{j} = 0$ ist.

In ganz entsprechender Weise gehen wir von einzelnen Versetzungslinien L mit BURGERS-Vektor $\mathfrak{b}$ zur Versetzungsdichte α über, die wir durch eine der Gleichungen

$$\alpha = d\mathfrak{b}/d\mathfrak{f}, \qquad \mathfrak{b} = \iint_F d\mathfrak{f} \cdot \alpha \tag{4}$$

* Vgl. die zitierten Arbeiten von ESHELBY und KRÖNER.

** Siehe Fußnote 1, S. 463.

definieren. Die Versetzungsdichte $\alpha(\mathfrak{r})$ wird durch ein nicht symmetrisches Tensorfeld 2. Stufe beschrieben. Die rechte Gl. (4) legt für den im Fall diskreter Versetzungslinien „BURGERS-Vektor" genannten Vektor $\mathfrak{b}$ den Namen „Versetzungsfluß" nahe. Soll dieser Fluß für alle Flächen F, die den gleichen Rand R haben, der gleiche sein, so muß sich das Flächenintegral in (4) in ein Linienintegral umwandeln lassen. Dann muß aber α ein Rotortensor sein, d.h. die Form Rot $\beta \equiv \nabla \times \beta$ haben. Hieraus folgt Div $\alpha \equiv \nabla \cdot \alpha = 0$. Diese Gleichung kommt auch bei NYE vor.

Es liegt nun nahe, der zweiten Grundgleichung der Magnetfeldertheorie rot $\mathfrak{H} = \mathfrak{j}$ als zweite Grundgleichung der Theorie der inneren Spannungen die Gleichung

$$\mathrm{Rot}\, \varepsilon = \alpha \tag{5}$$

an die Seite zu stellen. (Die erste Grundgleichung ist bekanntlich div $\mathfrak{B} = 0$ bzw. Div $\sigma = 0$.) Nun kann man nach einer vom Verfasser[4] kürzlich ausführlich behandelten Zerlegungsformel den symmetrischen Tensor ε in einen Deformatortensor $\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(\nabla \mathfrak{s} + \mathfrak{s} \nabla)$ und einen Inkompatibilitätstensor $\varepsilon_2 = \nabla \times \iota \times \nabla$ zerlegen. $\mathfrak{s}(\mathfrak{r})$ ist dabei im Sonderfall $\iota = 0$ das Vektorfeld der Verschiebungen. Während ε_2 nur dort, wo Versetzungen laufen, von Null verschieden ist, verschwindet Rot ε_1 auch außerhalb der Versetzungslinien nicht. Daher kann die Gl. (5) wegen der physikalischen Bedeutung von α noch nicht richtig sein.

Als nächste Möglichkeit bietet sich die Gleichung

$$\mathrm{Rot}\, \varepsilon_2 = \alpha \tag{6}$$

an. Auch diese steht noch in voller Analogie zur Magnetfeldertheorie. Zerlegen wir nämlich $\mathfrak{H}$ in $\mathfrak{H}_1 = \mathrm{grad}\, V$ und $\mathfrak{H}_2 = \mathrm{rot}\, \mathfrak{A}$, so ist rot $\mathfrak{H}_2 = \mathfrak{j}$ wegen rot grad $\equiv 0$ nichts anderes als rot $\mathfrak{H} = \mathfrak{j}$. Es bleibt zu prüfen, ob Gl. (6) alle Erfordernisse erfüllt. Dazu fragen wir nun, was bei einer einzelnen Versetzungslinie $(L, \mathfrak{b})$ für den Tensor α einzusetzen ist. Die Antwort lautet, wie sogleich bewiesen wird,

$$\alpha = \mathfrak{t}\mathfrak{b}, \tag{7}$$

wenn $\mathfrak{t}$ der zu L gehörende Tangenteneinheitsvektor ist. Die Multiplikation ist dyadisch zu verstehen. α ist hier natürlich nur längs L von Null verschieden. Man erhält mit (4)

$$\mathfrak{b} = \iint_F d\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{t}\mathfrak{b} = \left(\iint_F d\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{t}\right)\mathfrak{b}, \tag{8}$$

wo man den konstanten Vektor $\mathfrak{b}$ außerhalb des Integrals stellen kann. Das restliche Integral hat man gleich 1 zu setzen, wie man am einfachsten

[4] KRÖNER, E.: Z. Physik **139**, 175 (1954).

aus den zu (8) analogen Formeln

$$i = \iint_F d\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{j} = \iint_F d\mathfrak{f} \cdot i\,\mathfrak{t} = \left(\iint_F d\mathfrak{f} \cdot \mathfrak{t}\right) i$$

folgert. Da wegen der Konstanz von $\mathfrak{b}$ auch $\operatorname{Div}(\mathfrak{t}\mathfrak{b}) = (\operatorname{div}\mathfrak{t})\,\mathfrak{b} = 0$ ist, gibt (7) offenbar den richtigen Ausdruck.

Für den Tensor (7) gilt nun im allgemeinen mit $\tilde{\alpha}_{ij} \equiv \alpha_{ji}$

$$\operatorname{Div}\tilde{\alpha} = \mathfrak{b} \cdot \nabla \mathfrak{t} \neq 0$$

und

$$\alpha_I = \mathfrak{t} \cdot \mathfrak{b} \neq 0.$$

Beide Aussagen widersprechen der Gl. (6). Zunächst verlangt diese Gleichung wegen $\operatorname{Div}\varepsilon_2 \equiv 0$, daß auch $\operatorname{Div}\tilde{\alpha} = 0$ ist. Ferner verlangt sie $\alpha_I = 0$, wie man erkennt, wenn man $(\operatorname{Rot}\varepsilon)_I$ ausrechnet. Man erhält

$$(\operatorname{Rot}\varepsilon)_I = \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_{yz} - \varepsilon_{zy}) + \frac{\partial}{\partial y}(\varepsilon_{zx} - \varepsilon_{xz}) + \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon_{xy} - \varepsilon_{yx}), \qquad (9)$$

und da ε_2 symmetrisch ist, folgt $(\operatorname{Rot}\varepsilon_2)_I \equiv 0$.

Die genannten Widersprüche lassen sich nur dann auflösen, wenn man nicht symmetrische Verzerrungstensoren ε zuläßt. Über die physikalische Bedeutung einer solchen Maßnahme wird im folgenden Paragraphen berichtet.

Fig. 1 a—c. Die Elementarmassen sind durch Kreuze symbolisiert, die wir uns mit den Massen fest verbunden denken.

§ 3. Der nicht symmetrische Verzerrungszustand.

Eine ausführliche Analyse des nicht symmetrischen Verzerrungszustandes hat schon VOIGT[5] gegeben, deshalb können wir uns hier kurz fassen. Nach VOIGT stellen wir uns den elastischen Körper aus lauter kleinen Elementarmassen zusammengesetzt vor. Eine Verzerrung soll nun bedeuten, daß diese Elementarmassen nicht nur gegeneinander verschoben, sondern auch gegeneinander verdreht werden. Dabei lassen wir zunächst offen, ob dieses Verdrehen eine Spannung weckt oder nicht.

Betrachten wir eine ursprünglich gerade Reihe von Elementarmassen (Fig. 1 a). Durch eine Verschiebung der Teilchen gehe sie in eine gekrümmte Linie über (Fig. 1 b). Dann sollen noch zusätzlich die Teilchen alle um einen Winkel $\Phi(\mathfrak{r})$ verdreht werden (Fig. 1 c). Von dieser Gesamtverzerrung ε beschreibt nun nach VOIGT der symmetrische Teil genau die Verzerrung 1 b, der antimetrische Teil die zusätzliche Verzerrung, d.h. die Drehung in 1 c. Man beachte, daß schon die „symmetrische" Verzerrung 1 b mit einer Drehung der Elementarmassen verbunden

[5] VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik, S. 596 ff. Berlin: J. B. Teubner 1910.

ist. Diese ist aus der gewöhnlichen Elastizitätstheorie bekannt (rot $\mathfrak{s}$). Neu und andersartig ist dagegen die „inkompatible" Drehung Φ. Das hier gezeichnete Bild gilt in entsprechender Übertragung für dreidimensionale Verzerrungen.

Die Behauptung ist nun, daß überall, wo Versetzungen sind, solche „inkompatiblen" Drehungen vorhanden sind. Betrachten wir z. B. eine Korngrenze nach dem bekannten Modell von BURGERS und BRAGG[6]. Eine solche Korngrenze besteht aus einer Reihe von Versetzungen, welche gerade bewirkt, daß die beiden Körner gegeneinander verdreht werden. Und zwar sind die Stellen, an denen Elementarmassen gegeneinander verdreht werden, genau diejenigen, an denen die Versetzungen verlaufen. An diesen Stellen und nur dort ist die inkompatible Drehung von Null verschieden. Fig. 2a zeigt einen Kristall in polygonisiertem Zustand. Wir haben hier mehrere Korngrenzen der eben beschriebenen Art. In Fig. 2b ist die Zahl der Grenzen verdoppelt, dafür die Stärke der Versetzungslinien halbiert, daher die Drehungen der benachbarten Massen auch nur halb so groß. Denken wir uns nun allmählich die Korngrenzen immer dichter, dafür die Drehwinkel immer kleiner, so kommen wir allmählich zu einer kontinuierlichen Versetzungsverteilung und zu einer kontinuierlichen Drehung der Elementarmassen gegeneinander. Makroskopisch erscheint uns dies schon bei nicht vollkommen kontinuierlicher Versetzungsverteilung wie eine stetige Krümmung des Kristallgitters.

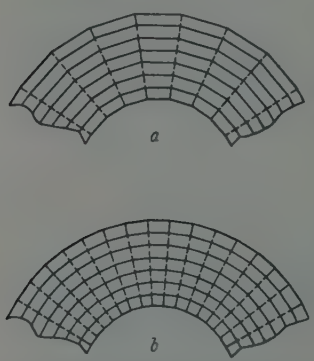


Fig. 2 a u. b. Gebogener Einkristall nach Polygonisation. Gestrichelte Linien Versetzungswälle, ausgezogene Linien Spuren der Netzebenen. Die mittlere Krümmung der Netzebenen ist in beiden Fällen die gleiche.

Wir haben so das interessante und neue Ergebnis gewonnen: Der antimetrische Teil des Verzerrungstensors beschreibt gerade die Gitterrotationen bzw. Gitterkrümmungen, die auf Grund der Anwesenheit von Versetzungen — z. B. in Korngrenzen und nach Polygonisation — beobachtet werden.

Die Frage, ob die Gitterrotationen Spannungen wecken, kann auch beantwortet werden. Zunächst müssen wir nicht symmetrische Spannungstensoren ausschließen, da sie im Widerspruch mit den Gleichgewichtssätzen der Elastizitätstheorie stehen. Nicht symmetrische Spannungstensoren kommen ja nur in Betracht, wenn von *außen* eine Drehmomentenverteilung auf den Körper wirkt, was hier auszuschließen ist. Die Energiedichte sollte auch hier gleich $\sigma \cdot \cdot \varepsilon/2$ sein. Nun ergibt das

[6] BURGERS, J. M.: Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. **42**, 293 (1939). — BRAGG, W. L.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 54 (1940).

doppelt skalare Produkt eines antimetrischen mit einem symmetrischen Tensor immer Null. Daher trägt der antimetrische Teil der Verzerrungen, den wir ε_a nennen wollen, zur Energie nichts bei, d.h. er kann auch keine Spannungen wecken

Damit die genannten Gitterrotationen nun wirklich stattfinden, müssen reale Versetzungen vorhanden sein. Die Existenz realer Versetzungen gestattet einem Körper, einem äußeren Zwang — wenigstens teilweise — durch Rotationen nachzugeben, die keine Spannungen wecken und deshalb auch mit keiner elastischen Energie verbunden sind.

Wie jeder antimetrische Tensor, so ist auch ε_a einem axialen Vektor äquivalent, den wir $\vec{\varepsilon}_a$ nennen. Es ist dies der Vektor, der die Drehung nach Richtung und Betrag beschreibt. Dieser Vektor $\vec{\varepsilon}_a$ ist also offenbar mit dem NYEschen Drehvektor $\vec{\Phi}$ in Gl. (3) identisch. Für den Gitterkrümmungstensor $\varkappa$ haben wir danach

$$\varkappa \equiv \vec{\varepsilon}_a \nabla \tag{10}$$

zu setzen.

§ 4. Eingliederung der früheren Ergebnisse.

Durch die physikalisch offenbar sinnvolle Heranziehung nicht symmetrischer Verzerrungstensoren sind wir nun endgültig in der Lage, die gesuchte Grundgleichung widerspruchsfrei und in völliger Analogie zur Magnetfeldertheorie zu formulieren. Es gilt*

$$\operatorname{Rot}(\varepsilon_2 + \varepsilon_a) = \alpha^{**}. \tag{11}$$

In diesem Paragraphen wird unter anderem gezeigt, daß die Grundgleichung (11) im Einklang mit den NYEschen Ergebnissen und mit der auf der Verwendung des Inkompatibilitätstensors aufgebauten Theorie zur Berechnung von inneren Spannungen steht. Führt man in Gl. (11) $\varepsilon_a \equiv I \times \vec{\varepsilon}_a$ ein, so ergibt sich nach einer bekannten Zerlegungsformel

$$\operatorname{Rot} \varepsilon_2 + \vec{\varepsilon}_a \nabla - (\operatorname{div} \vec{\varepsilon}_a) I = \alpha, \tag{12}$$

* Der Schluß auf Gl. (11) ist auch ohne jede Analogiebetrachtung zwingend, wenn man Linearität verlangt, d.h. sich auf kleine Deformationen beschränkt und voraussetzt, daß sich die Versetzungsdichte aus irgendwelchen Verzerrungsgrößen durch Differentiationen erster Ordnung ergibt. Da rot ϑ aus demselben Grund wie ε_1 für Gl. (11) ausscheidet, muß in der Klammer von (11) eine Linearkombination von ε_2 und ε_a stehen. Daß es gerade $\varepsilon_2 + \varepsilon_a$ ist, folgt aus der Übereinstimmung mit den früher bewiesenen Gln. (2) und (15). Wie es sein muß, enthält $\varepsilon_2 + \varepsilon_a$ sechs unabhängige Komponenten, also dieselbe Zahl wie α. Daß die genannte Voraussetzung erfüllt ist, schließt man aus der Tatsache, daß das Verzerrungsfeld einer einzelnen geraden Versetzungslinie mit $1/\varrho$ im Unendlichen verschwindet (ϱ = Abstand zur Versetzungslinie).

** *Anmerkung bei der Korrektur:* Eine mit Gl. (11) wahrscheinlich gleichwertige Formulierung hat soeben B. A. BILBY gegeben (Rep. Conf. Def. in Cryst. Solids. Bristol 1955, S. 124).

woraus wiederum $\alpha_I = -2 \operatorname{div} \vec{\varepsilon}_a$ folgt. Eliminiert man hiermit $\operatorname{div} \vec{\varepsilon}_a$ aus (12) und berücksichtigt man (10), so erhält man

$$\operatorname{Rot} \varepsilon_2 + \varkappa = \alpha - \tfrac{1}{2} \alpha_I I. \tag{13}$$

Bis auf das erste Glied ist dies die NYEsche Gl. (2). Da sich nun NYE ausdrücklich auf Versetzungsverteilungen minimaler Energie bezieht, — das sind offenbar solche, bei denen Rot ε_2 im Mittel verschwindet — ist (13) kein Widerspruch zu (2), vorausgesetzt natürlich, daß es solche Versetzungsverteilungen überhaupt gibt. Die letzte Frage ist aber zu bejahen, da α allein der Einschränkung $\operatorname{Div} \alpha = 0$ unterliegt.

Die NYEschen Versetzungszustände können danach durch die Gleichung

$$\alpha_{\mathrm{Nye}} = \operatorname{Rot} \varepsilon_a$$

definiert werden, wobei Rot ε_a für unstetige Versetzungsverteilungen als räumlicher Mittelwert zu betrachten ist. Gl. (2) liefert die zugehörige mittlere Krümmung.

Für eine einzelne Versetzungslinie ließen sich die Spannungen mit Hilfe des Inkompatibilitätstensors (1) ermitteln. Indem wir in (1) $\mathfrak{t}\mathfrak{b} = \alpha$ einführen, erhalten wir einen Ausdruck, der auch für stetige Versetzungsverteilungen gilt, wie aus dem folgenden hervorgeht:

$$\eta = \tfrac{1}{2} (\alpha \times \nabla - \nabla \times \tilde{\alpha}) = - SY (\operatorname{Rot} \tilde{\alpha}) \tag{14}$$

mit $SY \equiv$ „symmetrischer Teil von". Zunächst überzeugt man sich durch Einsetzen in (14), daß der Teil Rot ε_a von α zu η nichts beiträgt. Damit liefert er keine Spannungen, wie nach §3 zu fordern war. Wir verstehen so, warum ε_a in der bisherigen Theorie der inneren Spannungen nicht vorkam. Wir erkennen auch, daß das HOOKEsche Gesetz in der alten Form ausreicht, da eine Verknüpfung des Spannungstensors nur mit dem symmetrischen Teil des Verzerrungstensors notwendig ist.

Damit trägt also nur der Teil Rot ε_2 von α zur Inkompatibilität bei, womit wir vollkommen in Übereinstimmung mit der bisherigen Theorie gekommen sind. Da die Inkompatibilität (Ink) eines antimetrischen Tensors nicht verschwindet, sondern wieder einen antimetrischen Tensor ergibt, ist nach der früheren Theorie*

$$\operatorname{Ink} \varepsilon_2 \equiv \nabla \times \varepsilon_2 \times \nabla = \eta \tag{15}$$

zu setzen. Diese Gleichung ist mit Gl. (14) identisch, wenn man dort α nach Gl. (11) einsetzt. Gl. (15) wurde vom Verfasser ausführlich diskutiert. Zu ihrer Integration eignet sich besonders der vom Verfasser mit Hilfe der Gleichungen $\sigma = \operatorname{Ink} \chi$, $(m+2) \operatorname{Div} \chi = \operatorname{grad} \chi_I$ eingeführte Tensor der Spannungsfunktionen χ [4].

* Siehe Fußnote 1, S. 463.

§5. *Die Integration der Grundgleichung* (11).

Es erhebt sich die Frage, ob man nicht, anstatt von (15) auszugehen, direkt Gl. (11) zur Berechnung der inneren Spannungen verwenden kann. Dies ist in der Tat oft möglich.

In der Theorie der Magnetfelder stationärer Ströme wird die magnetische Energie eines unendlich ausgedehnten Mediums durch $\frac{1}{2}\iiint \mathfrak{j}\cdot\mathfrak{A}\,d\tau$ gegeben, wo $\mathfrak{A}(\mathfrak{r})$ das Vektorpotential ist, mit dessen Einführung man die Grundgleichung $\operatorname{div}\mathfrak{B}=0$ identisch befriedigt.

Führt man analog zur Erfüllung der Grundgleichung $\operatorname{Div}\sigma=0$ den nichtsymmetrischen Spannungsfunktionstensor $\varphi(\mathfrak{r})$ mit Hilfe von $\sigma=\operatorname{Rot}\varphi$ ein, so erhält man bei unendlich ausgedehntem Medium als elastische Energie ($\tilde{\varphi}_{ij}\equiv\varphi_{ji}$)

$$E=\tfrac{1}{2}\iiint\tilde{\alpha}\cdot\cdot\,\varphi\,d\tau=\tfrac{1}{2}\iiint\alpha\cdot\cdot\,\tilde{\varphi}\,d\tau. \tag{16}$$

Der Beweis folgt aus der bekannten Energieformel $\frac{1}{2}\iiint\varepsilon\cdot\cdot\,\sigma\,d\tau$, in die man Rot φ und nach partieller Integration α gemäß Gl. (11) einführt. Dies ist möglich, da, wie man zeigen kann, der Anteil ε_1 in diesem Integral nichts beiträgt.

Der Tensor φ hängt mit dem am Ende des letzten Paragraphen definierten symmetrischen Spannungsfunktionstensor χ eng zusammen. Es ist $\varphi=\chi\times\nabla$, woraus sofort für φ die Gleichungen $\varphi_I\equiv 0$ [vgl. (9)] und $\operatorname{Div}\tilde{\varphi}\equiv 0$ folgen. Aus der zweiten Definitionsgleichung für χ folgt ferner als Nebenbedingung $\operatorname{Div}\varphi=0$.

Aus der einfachen Form der Energiegleichung (16) schließen wir, daß φ zur Berechnung von inneren Spannungen bei gegebener Versetzungsdichte besonders geeignet ist. Um die Differentialgleichung für φ zu formulieren, definieren wir den Tensor $\alpha_2\equiv\operatorname{Rot}\varepsilon_2$. Es gilt dann nur im unendlichen Medium

$$\Delta(\tilde{\varphi}+m\,\varphi)=-2G(m+1)\,\alpha_2$$

oder gleichwertig damit

$$\Delta\varphi=-\frac{2G}{m-1}(m\,\alpha_2-\tilde{\alpha}_2). \tag{17}$$

Diese Gleichungen kann man mit Hilfe der Gl. (14) und $\varphi=\chi\times\nabla$ in die bekannte Differentialgleichung[4] für die Spannungsfunktionen χ überführen und daraus rückwärts den Beweis für die Gl. (17) entnehmen. Daß in dieser gerade α_2 und nicht α vorkommt, rührt eben daher, daß nur der Teil α_2 von α zu den Spannungen beiträgt.

Die Bestimmung von α_2 aus α ist nach (13) meist nicht ohne eine Integration möglich, welche den Krümmungstensor $\varkappa$ zu liefern hat. Die zu integrierende Gleichung entnehmen wir aus (12) und (13) zu

$$\Delta\vec{\varepsilon}_a=\operatorname{Div}\tilde{\alpha}-\tfrac{1}{2}\operatorname{grad}\alpha_I.$$

Diese Integration entfällt, wenn die Versetzungen so verteilt sind, daß sie insgesamt keine Krümmung verursachen ($\alpha_2 = \alpha$), was offenbar möglich ist. Hat man endliche Körper vor sich, so ist außer dem Summationsproblem immer noch ein Randwertproblem zu lösen.

Schließlich verdient auch die Möglichkeit Beachtung, φ zur Bestimmung von Spannungen, die in einem Medium allein durch Randkräfte hervorgerufen werden, zu verwenden. Für diesen Fall gilt die Gleichung $\Delta\Delta\varphi = 0$.

Auf die Verhältnisse bei Körpern von endlicher Ausdehnung soll an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden.

§ 6. Weitere Problemstellungen.

Für viele Zwecke genügt die auf den Inkompatibilitätstensor aufgebaute Theorie der inneren Spannungen in dem Umfang, wie sie vom Verfasser* kürzlich beschrieben wurde. Zum Beispiel lassen sich so die Temperaturspannungen bei gegebener Temperaturverteilung, die magnetostriktiven Spannungen bei gegebener Magnetisierung** und anderes mehr berechnen. Dagegen genügt jene Theorie nicht bei den meisten mit plastischer Verformung verbundenen Problemen. Um ein Beispiel vor Augen zu haben, denken wir uns irgendeinen kristallinen Stoff aus einem Normalzustand um einen gewissen Betrag plastisch verformt. Er befindet sich dann in einem ganz bestimmten Zustand. Dieser Zustand kann durch den Inkompatibilitätstensor nicht vollständig beschrieben werden. Dieser sagt ja z.B. nichts über die Gitterkrümmung aus. Aber auch die Aussagen, die der Inkompatibilitätstensor sonst macht, sind wenig anschaulich. Deshalb ist die Möglichkeit, diesen Tensor durch den sehr anschaulichen Tensor der Versetzungsdichte α zu ersetzen, ein großer Fortschritt. Darüber hinaus beschreibt α den Zustand des Mediums weitgehend, wenigstens soweit man die Eigenschaften der durch α dargestellten Versetzungen über mikroskopisch größere Bereiche mitteln kann. Bei den aus einer gemittelten, in Wirklichkeit aber unstetigen Versetzungsverteilung zu berechnenden Spannungen handelt es sich natürlich um mittlere Spannungen.

Mit der Kenntnis des Tensors α kann der Formalismus des letzten Paragraphen einsetzen und der Zustand des Körpers im einzelnen festgelegt werden. Das schwierigste und im allgemeinen noch nicht gelöste Problem ist aber die Bestimmung von α aus den auf den Körper ausgeübten Einflüssen.

Das hier angeschnittene Problem, nämlich den Zustand eines Körpers nach erfolgter plastischer Verformung zu bestimmen, ist das Grund-

* Siehe Fußnote 1, S. 463.

** Nach unveröffentlichten Untersuchungen von G. RIEDER, Stuttgart.

problem der makroskopischen Plastizitätstheorie. In dieser Theorie kommt bisher der Tensor der Versetzungsdichte nicht vor. Wir glauben, daß die Einführung der Tensoren α und φ dieser Theorie wesentliche Fortschritte bringen kann. Hierfür spricht unter anderem, daß für einen Vorgang, in dem Versetzungen die Hauptrolle spielen, die Versetzungsdichte *die natürliche* Größe ist. Ferner ist zu beachten, daß die Spannungsfunktionen auch in plastisch verformten Medien wegen $\operatorname{Div} \sigma = 0$ ihre Bedeutung behalten, während ein Verschiebungsfeld dort nicht mehr definiert werden kann. Am wichtigsten aber erscheint, daß durch die Einführung der Versetzungen in die makroskopische Plastizitätstheorie wohl am besten die Brücke zu den Ergebnissen der atomistischen Plastizitätstheorie geschlagen werden kann.

Wir haben eine ausführliche Analyse des Versetzungstensors α und des Krümmungstensors $\varkappa$ hier unterlassen. Eine solche findet man in der Arbeit von NYE. Im übrigen ist die Versetzungsdichte ja längst ein Begriff in der — atomistischen — Plastizitätstheorie geworden, so daß wir auf die einschlägigen Arbeiten verweisen können.

§ 7. Zusammenstellung der wichtigsten Begriffe und Gleichungen.

Innere Spannungen, auch solche, die durch Temperaturschwankungen oder Magnetisierungen hervorgerufen werden, lassen sich immer als Folge einer — eventuell kontinuierlichen — tensoriellen Verteilung α von Versetzungen deuten. Eine stetige Versetzungsverteilung denkt man sich etwa aus einer immer dichter werdenden Schar von diskreten Versetzungen entstanden. Als Definition für α kann man dann verwenden, daß der Versetzungsfluß $\iint\limits_F d\mathfrak{f} \cdot \alpha$ durch eine beliebige Fläche F gleich dem Gesamt-BURGERS-Vektor $\mathfrak{b}$ aller von der Randlinie von F umfaßten Versetzungslinien ist.

Zur vollständigen Beschreibung des Verzerrungszustands eines durch Versetzungen beanspruchten Mediums benötigt man nichtsymmetrische Verzerrungstensoren ε. Der antimetrische Teil ε_a von ε beschreibt „inkompatible" Drehungen der Volumenelemente des Körpers, das sind Drehungen, bei denen diese Elemente relativ zueinander verdreht werden. Mit solchen Drehungen hat man es überall dort zu tun, wo wirkliche Versetzungen auftreten. Man stelle sich als Volumenelemente etwa direkt zwei durch eine Korngrenze getrennte Körner eines reinen Polykristalls vor. Diese Körner sind gegeneinander verdreht, und die Drehung wird nach BURGERS und BRAGG durch Versetzungen bewerkstelligt, welche letzten Endes die Korngrenze bilden.

Der elastizitätstheoretische Teil des Gesamtproblems besteht darin, zu einer gegebenen Versetzungsdichte α die Spannungen und die Verzerrungen zu berechnen. Hierzu muß die gewöhnliche Elastizitätstheorie

erweitert werden. Dies geschieht, indem man die nur in speziellen Fällen gültigen Kompatibilitätsbedingungen von DE ST. VENANT durch eine neue Grundgleichung von umfassenderer Gültigkeit ersetzt. Nach wie vor gilt aber die zweite Grundgleichung, das sind die Gleichgewichtsbedingungen, in der Form $\operatorname{Div} \sigma = 0$. (Volumenkräfte seien ausgeschlossen.) Die neue Grundgleichung lautet

$$\operatorname{Rot}(\varepsilon_2 + \varepsilon_a) = \alpha, \tag{11}$$

wo $\varepsilon_2 + \varepsilon_a$ *der* Teil des Verzerrungstensors ε ist, der lokal an die Versetzungen gebunden ist, also überall dort verschwindet, wo keine Versetzungen verlaufen. ε_2 beschreibt die inkompatiblen Verzerrungen (ausschließlich der Drehungen) des betreffenden Körpers. Die Integration der Grundgleichungen kann mit Hilfe des vom Verfasser früher gegebenen symmetrischen Spannungsfunktionstensors χ erfolgen. Oft ist es aber besser, statt dessen durch die für Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen sorgenden Gleichungen

$$\sigma = \operatorname{Rot} \varphi, \qquad \operatorname{Div} \varphi = 0$$

einen neuen, wie α nichtsymmetrischen Spannungsfunktionstensor φ einzuführen, der die bemerkenswerte Eigenschaft hat, mit α multipliziert eine elastische Energie zu ergeben. Man kann also φ als Potential für Versetzungen auffassen. Außerdem hat φ den Vorzug, bereits nach einmaliger Differentiation die Spannungen zu liefern. Der Tensor φ genügt im unendlichen Medium der Differentialgleichung ($\tilde{\alpha}_{ij} \equiv \alpha_{ji}$)

$$\Delta \varphi = -\frac{2G}{m-1}(m\,\alpha_2 - \tilde{\alpha}_2) \tag{17}$$

mit $\alpha_2 \equiv \operatorname{Rot} \varepsilon_2$.

Zur Verwendung dieser Gleichung ist es nötig, zuerst α_2 aus α zu berechnen. Dazu muß man in vielen Fällen die durch ε_a beschriebenen Drehungen ausrechnen. Ist $\vec{\varepsilon}_a$ der mit ε_a äquivalente axiale Vektor — der Vektor, der die Drehungen nach Richtung und Betrag beschreibt — so lautet die zu lösende Differentialgleichung

$$\Delta \vec{\varepsilon}_a = \operatorname{Div} \tilde{\alpha} - \tfrac{1}{2} \operatorname{grad} \alpha_I.$$

Mit $\vec{\varepsilon}_a$ ist aber zugleich auch α_2 gegeben [Gl. (11)]. Der Lösung der gestellten Aufgabe mit Hilfe von Gl. (17) steht dann nichts mehr im Wege. Man berechnet φ, daraus σ und hieraus mit Hilfe des HOOKEschen Gesetzes $\varepsilon - \varepsilon_a$. Damit ist der Spannungs- wie der Verzerrungszustand vollständig ermittelt.

Anhang.

Die Gl. (1) wurde vom Verfasser ursprünglich anders eingeführt. Der Wert (1) von η sollte in die im unendlichen Medium geltende Partikularlösung der elastischen Differentialgleichungen

$$\chi'(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{8\pi} \oint \eta(\mathfrak{r}')\,|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|\,dl'$$

eingesetzt werden und die Differentiationen nicht auf $\mathfrak{t}$, sondern auf $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ wirken. Dabei steht χ' für $\left(\chi - \frac{1}{m+2}\chi_I I\right)\Big/2G$. Integriert man nun statt nur längs der Linie über das unendliche Medium, was auf dasselbe herauskommt, weil η nur längs der Linie von Null verschieden ist, so hat man

$$\chi'(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{4\pi}\iiint (\mathfrak{t}\,\mathfrak{b} \times \nabla - \nabla \times \mathfrak{b}\,\mathfrak{t})\,|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|\,d\tau'. \tag{18}$$

Der Unterschied zwischen diesem Integral und einem in der gleichen Form geschriebenen, bei dem aber statt $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ nun $\mathfrak{t}$ differenziert wird, beträgt gerade ein Oberflächenintegral (Gaussscher Satz!), und dieses verschwindet, wenn die Versetzungen im Endlichen liegen. Der Vergleich mit der auf jeden Fall richtigen Gl. (14) zeigt, daß die physikalische Realität der Differentiation von $\mathfrak{t}$ in (1) recht gibt. Dies ändert aber nichts daran, daß für die wirkliche Spannungsberechnung es günstiger ist, in (18) $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ zu differenzieren.

Den Herren Professor U. Dehlinger und Dr. A. Seeger sei für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für zahlreiche klärende Diskussionen herzlich gedankt. Herrn Professor H. O. Kneser möchte ich für freundliche Unterstützung danken.

E. Kröner, Stuttgart,
I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule
und Max-Planck-Institut für Metallforschung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 476—492 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Münster.

Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden*.

I. Das Wechselwirkungspotential zwischen schnellen Elektronen und Gitterschwingungen in polaren Kristallen.

Von

REINHARD VEELKEN.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 27. Mai 1955.)

Die Berechnung der Durchschlagsfeldstärke erfordert vor allem die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Gitterschwingungen. Das Wechselwirkungspotential wird ausgehend von der Idee des „starren Ions" bestimmt, die Polarisation der Ionen durch einen geeigneten Ansatz berücksichtigt. Die erhaltenen Formeln sind für die akustischen und optischen Gitterwellen brauchbar, klären die Beziehung zwischen dem „polaren" und dem „nichtpolaren" Anteil der Wechselwirkung und gestatten auch die Berücksichtigung der Umklapp-Prozesse.

1. Einleitung.

Die Theorie des elektrischen Durchschlags kristalliner Isolatoren, welche in ähnlicher Weise von mehreren Autoren [*1*] unabhängig voneinander entwickelt wurde, geht so vor, daß sie die Anzahl der Elektronen im Leitungsband und ihre statistische Verteilung auf die einzelnen Energiezustände unter Berücksichtigung aller Prozesse, welche diese Funktionen verändern können, berechnet. Durchschlag tritt ein, wenn der Elektronenstrom an das Gitter so viel Leistung abgibt, daß es zerstört wird. Als Prozesse, die dem Leitungsband Elektronen zuführen, kommen wesentlich Stoßionisation und innere Feldemission in Betracht, von denen bei Alkalihalogeniden, die wir hier betrachten wollen, wegen der Breite des verbotenen Bandes nur die erstere in Frage kommt. Entscheidend für die Verteilung der Elektronen im Leitungsband und damit für die Durchschlagsfeldstärke ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Gitterschwingungen; alle anderen Prozesse beeinflussen die Durchschlagsfeldstärke nur wenig. Die Theorie von FRANZ

* Auszug aus der Dissertation, Münster i. Westf. 1955.

liefert für diese im Falle des Stoßionisationsdurchschlags die Formel

$$F^2 = \frac{\int\limits_{\log E_1}^{\log E_2} d(\log E)\, \frac{3G^2 + H^2}{1 + H^2/F^2}}{3 \log E_2/E_1 + 2 \log \sqrt{\ldots}/t\, w_j - 2 \log E_2/t}, \tag{1.1}$$

wo

$$\sqrt{\ldots} = \left\{ \frac{F^2 + H_2^2}{F^2 + H_1^2} \left[\frac{d(G^2 - \frac{2}{3} H^2)}{d(\ln E)} \right]_1 \left[\frac{d(\frac{2}{3} H^2 - G^2)}{d(\ln E)} \right]_2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Hierin ist

$$e^2 G^2 = m^* B \frac{1}{\tau} \qquad e^2 H^2 = \frac{3}{4} \frac{m^*}{E} \frac{1}{\tau} D$$

(e: Ladung, E: Energie, m^*: effektive Masse des Elektrons)

$$\left.\begin{aligned} &\text{(Bremsung)} && B = {}^{(e)}\!\sum \hbar\omega\, \Phi_e - {}^{(a)}\!\sum \hbar\omega\, \Phi_a \\ &\text{(Relaxationszeit)} && \frac{1}{\tau} = {}^{(e)}\!\sum \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \Phi_e + {}^{(a)}\!\sum \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \Phi_a \\ & && D = {}^{(e)}\!\sum (\hbar\omega)^2\, \Phi_e + {}^{(a)}\!\sum (\hbar\omega)^2\, \Phi_a. \end{aligned}\right\} \tag{1.2}$$

Φ_e ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, daß ein Elektron ein Phonon der Energie $\hbar\omega$ emittiert, Φ_a entspricht die Absorptionswahrscheinlichkeit. Summiert wird über alle möglichen Emissionsprozesse (e) und Absorptionsprozesse (a). $\frac{1}{\alpha} |\mathfrak{k}|$ ist diejenige Komponente des Elektronenwellenzahlvektors $\mathfrak{k}$, die nach dem Stoß noch die ursprüngliche Richtung hat; E_1 und E_2 sind die Energiewerte des Elektrons, für welche $G^2 - \frac{2}{3} H^2 = F^2$ ist. Die Stoßionisationswahrscheinlichkeit w_j berechnet sich aus der Gleichung

$$t\, w_j = \ln \frac{w_j \cdot 10^{12}}{F^2} + \ln (1 + w_j/w_{Fl}). \tag{1.3}$$

t ist die Zeit, während welcher die Feldstärke F angelegt wird, w_{Fl} die Wahrscheinlichkeit einer Feldemission aus Störstellen ins Leitungsband. Die Gln. (1.1) und (1.3) werden in iterativen Näherungsschritten ausgewertet, bis sich F reproduziert.

Der Benutzung der Wahrscheinlichkeiten Φ_e und Φ_a liegt die Voraussetzung zugrunde, daß man das System Elektron—Gitterwellen bei der theoretischen Behandlung in zwei Teilsysteme aufspalten darf, die in Wechselwirkung miteinander stehen. Man hat die Wahl, entweder ein sehr vereinfachtes Wechselwirkungsglied zu benutzen und dann einigermaßen streng rechnen zu können, oder aber ein genaueres Wechselwirkungspotential anzusetzen, das eventuell eine so strenge Rechnung nicht mehr gestattet. Im vorliegenden Fall ist außerdem folgendes zu berücksichtigen:

1. Die Lösung muß für einen relativ großen Bereich der Elektronenenergie, und zwar bis zur Ionisierungsenergie hinauf, gültig sein. 2. Der Wechselwirkungsansatz muß für die optischen und akustischen Gitterwellen brauchbar sein, und insbesondere auch für die kurzen Wellen noch sinnvoll angewandt werden können, welche für die Wechselwirkung mit den schnellen Elektronen besonders wichtig sind. 3. Das beim Durchschlag vorhandene starke elektrische Feld von einigen 10^5 V/cm macht es unwahrscheinlich, daß lokalisierte Zustände der Leitungselektronen (Polaronen) eine Rolle spielen; es läßt sich nämlich leicht abschätzen, daß die Gitterionen zu träge sind, um der Bewegung eines Polarons, wie sie sich in derartig hohen Feldern einstellen müßte, folgen zu können. Während also in den Arbeiten zur Polaronentheorie allgemein angenommen wird, daß die Bewegung des Polarons so langsam ist, daß die Ionen seiner Bewegung adiabatisch zu folgen vermögen, machen wir hier die entgegengesetzte Annahme: Daß das Elektron als Bandelektron betrachtet werden kann (sich also in einem periodischen Potentialfeld bewegt) und die thermische Verteilung der Gitterschwingungen auf die verschiedenen Energiezustände in erster Näherung nicht beeinflußt.

Punkt 1 macht es nicht möglich, eines der in der letzten Zeit entwickelten Verfahren (vgl. z.B. [*2*]) zur Behandlung des betrachteten Systems auf unseren Fall anzuwenden, da sich alle diese Arbeiten wesentlich mit dem Grundzustand des Leitungselektrons und dessen nächster Umgebung beschäftigen. Aus diesem Grunde waren wir auf die Benutzung der Störungsrechnung angewiesen. Punkt 3 macht es andererseits wahrscheinlich, daß diese im vorliegenden Fall mit größerer Berechtigung angewandt werden darf als bei der Behandlung sehr langsamer Elektronen; denn durch die geringe Rückwirkung der Elektronenbewegung auf die Gitteroszillatoren verkleinert sich die Kopplung zwischen den beiden Teilsystemen. Punkt 2 wird Rechnung getragen durch einen neuen Ansatz für das Wechselwirkungspotential, der von der Idee des „starren Ions" (vgl. NORDHEIM [*3*]) ausgeht und mittels eines geeigneten Korrekturgliedes die Polarisation der Ionen berücksichtigt.

2. *Das Wechselwirkungspotential.*

Die Elementarzelle des betrachteten Gitters vom NaCl-Typ werde von den Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ aufgespannt; bezogen auf ein rechtwinkliges kartesisches Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_x$, $\mathfrak{e}_y$, $\mathfrak{e}_z$, welche in die Richtung der Gitterachsen der beiden kubisch-flächenzentrierten Gitter weisen, aus denen das NaCl-Gitter aufgebaut ist, haben die $\mathfrak{a}_i$ die Darstellung

$$\mathfrak{a}_1 = a(\mathfrak{e}_y + \mathfrak{e}_z); \qquad \mathfrak{a}_2 = a(\mathfrak{e}_z + \mathfrak{e}_x); \qquad \mathfrak{a}_3 = a(\mathfrak{e}_x + \mathfrak{e}_y).$$

Die Mittelpunkte $\mathfrak{R}_p^+$ der positiven und $\mathfrak{R}_p^-$ der negativen Ionen lassen sich darstellen durch

$$\mathfrak{R}_p^{\pm} = \mathfrak{R}_p + \mathfrak{r}^{\pm}, \quad \text{wo} \quad \mathfrak{R}_p = \sum_1^3 p_i \mathfrak{a}_i \quad (p_i \text{ ganzzahlig})$$

und

$$\mathfrak{r}^+ = -\mathfrak{r}^- = \tfrac{1}{4} \sum_1^3 \mathfrak{a}_i .$$

Das Volumen der Elementarzelle ist $2a^3$. Die Vektoren des reziproken Gitters sind

$$\mathfrak{K}_n = \sum_1^3 n_i \mathfrak{b}_i \quad (n_i \text{ ganzzahlig}),$$

mit

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{\pi}{a}(-\mathfrak{e}_x + \mathfrak{e}_y + \mathfrak{e}_z); \quad \mathfrak{b}_2 = \frac{\pi}{a}(\mathfrak{e}_x - \mathfrak{e}_y + \mathfrak{e}_z); \quad \mathfrak{b}_3 = \frac{\pi}{a}(\mathfrak{e}_x + \mathfrak{e}_y - \mathfrak{e}_z).$$

Die Ladungsverteilung im idealen Gitter wollen wir so annehmen, als ob sich in den Punkten $\mathfrak{R}_p^+$ bzw. $\mathfrak{R}_p^-$ die Zentren der ungestörten freien Ionen befänden, die das Gitter aufbauen, eine Vorstellung, welche für die Alkalihalogenide einigermaßen gerechtfertigt ist. Die Ladungsdichten $\varrho_{\pm}(\mathfrak{X} - \mathfrak{R}_p^{\pm})$ der einzelnen Ionen entnehmen wir Arbeiten von Hartree [4] bzw. für die schwereren Ionen Berechnungen nach der statistischen Methode von Lenz und Jensen [5], welche eine gute Approximation (sogar in analytischer Form) der strengeren Hartree-Verteilung darstellen. Es sei $\int \varrho_{\pm}\, d\tau = Z_{\pm}$ die Elektronenzahl des jeweiligen Ions. Das elektrostatische Potential im ungestörten Gitter ist dann

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= \sum_p \{V_+(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^+) + V_-(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^-)\}, \quad \text{wo} \\ V_{\pm} &= U_{K\pm}(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^{\pm}) + U_{E\pm}(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^{\pm}); \\ U_{K\pm} &= \frac{(Z_{\pm} \pm 1)e}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^{\pm}|}; \quad U_{E\pm} = (-e)\int \frac{\varrho_{\pm}(\mathfrak{X} - \mathfrak{R}_p^{\pm})}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|}\, d\tau_{\mathfrak{X}}. \end{aligned}\right\} \tag{2.1}$$

Die thermischen Bewegungen der Ionenmassen lassen sich nach der Bornschen [6] Theorie als Überlagerung von harmonischen Schwingungen auffassen:

$$\mathfrak{u}_{\pm}(\mathfrak{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{t;\vec{\sigma}} \frac{\vec{\zeta}_t^{\pm}(\vec{\sigma})}{\sqrt{M_{\pm}}} \{a_t(\vec{\sigma})\, e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}} + a_t^*(\vec{\sigma})\, e^{-i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}}\}. \tag{2.2}$$

Hierin bedeuten: N die Anzahl der Gitterzellen im Kristall; $\mathfrak{R}$ den Ortsvektor des jeweiligen Ions; $M_{\pm}$ die Ionenmassen; $\zeta^{\pm}$ die relativen Amplituden, welche nach Seitz [7] für Gitter, deren Gitterpunkte Symmetriezentren sind, stets reell gewählt werden können, und die

durch $(\zeta^+)^2+(\zeta^-)^2=1$ normiert seien. Der Wellenvektor $\vec{\sigma}$ durchläuft die gesamte erste BRILLOUIN-Zone, die im vorliegenden Fall in guter Näherung durch eine Kugel mit dem Radius π/a approximiert werden kann. t numeriert die verschiedenen Schwingungsarten (optisch; akustisch; longitudinal; transversal). Für die zeitabhängigen Normalkoordinaten $a_t(\vec{\sigma})$ gilt in üblicher Weise

$$\dot{a}_t(\vec{\sigma}) = -i\,\omega_t(\vec{\sigma})\,a_t(\vec{\sigma}); \qquad \omega_t(\vec{\sigma}) = \omega_t(-\vec{\sigma}).$$

Bei der Quantisierung wird $a_t(\vec{\sigma})$ durch den Operator $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\omega}}\left(\xi_{t;\sigma}+\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\right)$ ersetzt; nur die folgenden Matrixelemente verschwinden nicht:

$$a_{n-1;n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}\,n_t(\vec{\sigma})}\,; \qquad a^*_{n+1;n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}\left(n_t(\vec{\sigma})+1\right)}\,. \tag{2.3}$$

Die Besetzungszahlen $n_t(\vec{\sigma})$ werden entsprechend unserer Voraussetzung über das vom Elektron nicht gestörte thermische Gleichgewicht der Gitterwellen nach

$$n_t(\vec{\sigma}) = [\exp(\hbar\,\omega/k\,T)-1]^{-1} \tag{2.4}$$

berechnet.

Wie sich später ergeben wird, benötigen wir die Frequenzfunktion $\omega(\sigma)$ nur für die longitudinalen Gitterschwingungen. Wir nehmen an, daß ω im optischen Zweig mit genügender Genauigkeit als Konstante ω_0 betrachtet werden kann. ω_0 wird nach FRÖHLICH [8] aus den transversalen optischen Eigenfrequenzen ω_{tr} der Kristalle, die experimentell zugänglich sind, mittels

$$\omega_0 = \sqrt{\varepsilon_s/n^2}\,\omega_{tr} \tag{2.5a}$$

berechnet. Für die akustischen Wellen benutzen wir eine lineare Funktion $\omega = c\cdot\sigma$. c ist für große Wellenlängen die Schallgeschwindigkeit. Mit diesem c-Wert erhält man indessen für $\sigma\to\pi/a$, also in einem Bereich, der sich als besonders wichtig herausstellen wird, ω-Werte, die größer sind als ω_0, was sicher falsch ist. Deshalb wurde die im entscheidenden Bereich bessere Näherung

$$\omega = \omega_0(a/\pi)\,\sigma \tag{2.5b}$$

verwendet.

Die Ladungsverteilung im thermisch gestörten Kristall ist einer strengen Rechnung praktisch nicht zugänglich; man ist vielmehr auf plausible Näherungsansätze angewiesen. Wir wollen in erster Näherung annehmen, daß die Kerne bei ihren Schwingungen die Elektronenhüllen mitnehmen. Diese Vorstellung des „starren Ions" ist von NORDHEIM [3] in der Metalltheorie benutzt worden. Wegen der lockeren Bindung der Leitungselektronen an ihren Kern ist sie dort nicht gut begründet, wie

schon BETHE [*9*] feststellte; genauer zeigt dies eine spätere Arbeit von BARDEEN [*10*], die sich mit dem Widerstand einwertiger Metalle beschäftigt. Er rechnet mit einer Bewegung der starren Ionenrümpfe und bestimmt die Verteilung der Leitungselektronen nach einer self-consistent-field-Methode. Sein Ergebnis ist, daß die Potentialänderung im Metall, welche durch die Bewegung der Ionenrümpfe hervorgerufen wird, von den Leitungselektronen teilweise kompensiert wird, so daß die Annahme der Schwingung starrer Ionen, wie sie NORDHEIM benutzt, zu große Widerstandswerte ergibt. Nun kann man aber mit gutem Grund annehmen, daß in den von uns betrachteten Ionenkristallen auch die äußeren Elektronenschalen relativ fest an ihren Kern gebunden sind; die wenigen Leitungselektronen haben auf die Verhältnisse im Kristall keinen großen Einfluß. Die von BARDEEN berechnete Kompensationswirkung der Leitungselektronen im Metall kann in unserem Fall also nicht vorhanden sein. Daher dürfte die Vorstellung des starren Ions in Ionenkristallen die bessere sein, worauf schon SEITZ [*11*] hingewiesen hat.

Zu einer Verfeinerung des Modells durch Berücksichtigung der Ionendeformation führt die folgende Überlegung. Wir wollen eine lange longitudinale optische Welle betrachten, bei der die beiden Ionen einer Zelle in entgegengesetzten Richtungen schwingen. Eine solche Welle wirkt in zweifacher Weise deformierend auf die Ionen ein: In der Umgebung der Ebenen, in der die Schwingungsknoten der Welle liegen, treten abwechselnd positive und negative Raumladungen auf. Diese bewirken im Gebiet zwischen den Knotenebenen, also in der Gegend der Schwingungsbäuche, ein elektrisches Feld, das die Ionen in diesen Gebieten zu deformieren sucht; die Elektronenhüllen werden von den positiven, die Kerne von den negativen Raumladungen angezogen. Zweitens bewirkt das Gegeneinanderschwingen benachbarter Kerne ebenfalls eine Deformation der Elektronenhüllen; denn jedes Ion durchdringt (im Gebiet des Schwingungsbauches) seinen Nachbarn auf der einen Seite stärker als in der Ruhelage, auf der anderen Seite weniger, wodurch zwischen zwei gegeneinanderschwingenden Kernen eine höhere Elektronendichte hervorgerufen wird, zwischen zwei auseinanderschwingenden eine geringere, und man wird erwarten müssen, daß die Elektronen versuchen, diese Unterschiede zum Teil auszugleichen. Man macht sich leicht klar, daß beide Effekte beim negativen Ion gleiches, beim positiven Ion verschiedenes Vorzeichen haben. Da das positive Ion in den meisten Alkalihalogeniden außerdem wesentlich kleiner und weniger polarisierbar ist als das negative, so liegt es nahe, eine Deformation der Elektronenhülle nur beim negativen Ion anzusetzen. Man wird diese Deformation proportional setzen einmal zu der relativen Verschiebung benachbarter Ionen (proportional hierzu wächst auch, wie sich noch zeigen wird, das Polarisationsfeld), und außerdem proportional

zu einer gewissen Potenz des Abstandes vom zugehörigen Kern, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die inneren Elektronenschalen fester an den Kern gebunden sind als die äußeren. Auf diese Weise ergibt sich der Ansatz, falls wie in (2.1) $\varrho_{\pm}(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^{\pm})$ die undeformierte Elektronenhülle eines Ions beschreibt und $\varrho'_{\pm}(\mathfrak{X})$ die verschobene:

$$\varrho'_+(\mathfrak{X}) = \varrho_+\left(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^+ - \mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^+)\right)$$

$$\varrho'_-(\mathfrak{X}) = \varrho_-\left(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^- - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-) - \left[\frac{|\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^-|}{d}\right]^{\nu}\left[\mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^-) - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-)\right]\right).$$

Man überzeugt sich leicht, daß das Vorzeichen des letzten Terms entsprechend der obigen Betrachtung über die Richtung der Deformationseffekte gewählt ist. Der Exponent ν möge zunächst offen bleiben, wir werden ihn später willkürlich gleich 2 setzen; die Konstante d ist bei gegebenem ν ein Maß für die Polarisierbarkeit des Ions im Kristall; sie läßt sich, wie unten gezeigt wird, aus experimentellen Daten berechnen. Entwicklung von $\varrho'_-(\mathfrak{X})$ nach dem letzten Glied des Arguments ergibt

$$\varrho'_-(\mathfrak{X}) = \varrho_-\left(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^- - \mathfrak{u}(\mathfrak{R}_p^-)\right) - \\ - \left[\frac{|\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^-|}{d}\right]^{\nu}\left[(\mathfrak{u}_+ - \mathfrak{u}_-)\cdot \operatorname{grad}\varrho_-(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^-)\right].$$

Das Potential im thermisch gestörten Kristall wird damit

$$\left.\begin{aligned} V(\mathfrak{R}) = \sum_p \Big\{ & V_+\left(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^+ - \mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^+)\right) + V_-\left(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^- - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-)\right) - \\ & - \left[\mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^-) - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-)\right]\cdot \int (-e)\left[\frac{|\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p|}{d}\right]^{\nu} \frac{\operatorname{grad}\varrho_-(\mathfrak{X}-\mathfrak{R}_p^-)}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{X}|}\, d\tau \Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (2.6)$$

Hier läßt sich das letzte Glied noch vereinfachen. Man erhält durch Ausführung der Winkelintegrationen

$$\left.\begin{aligned} & \left[\mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^-) - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-)\right]\cdot \frac{(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p)}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p|^3}(+e)\, P(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^-) \\ & \text{mit} \\ & P(\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^-) = \frac{4\pi}{3d^{\nu}}\Big\{(\nu+3)\int_0^{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^-|} x^{\nu+2}\,\varrho_-(x)\,dx + \\ & \qquad + \nu\,|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^-|^3 \int_{|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^-|}^{\infty} x^{\nu-1}\,\varrho_-(x)\,dx\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (2.7)$$

Wir wollen das Potential $V(\mathfrak{R})$ in drei Teile aufspalten:

a) Das Potential, welches die Ladung der Ionenzelle erzeugt, in der $\mathfrak{R}$ gerade liegt;

b) das Potential, welches die Ladungen der näheren Umgebung $|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^{\pm}| < A$ hervorrufen;

c) das Potential aller übrigen Ionen mit $|\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_p^{\pm}| > A$.

Die Summenglieder der Anteile b) und c) können ohne Bedenken nach $\mathfrak{u}_\pm$ entwickelt werden:

$$V_\pm(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^\pm - \mathfrak{u}_\pm) = V_\pm(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^\pm) - \mathfrak{u}_\pm \cdot \operatorname{grad} V_\pm .$$

Auch im größten Teil der Ionenzelle wird man die Entwicklung noch vornehmen dürfen. Rückt aber $\mathfrak{R}$ zu dicht an den Kern heran, so wird die Entwicklung sinnlos, da V am Ort des Kernes eine Singularität hat. In der unmittelbaren Umgebung jedes Kernes, die wir mit $(K_\pm)$ bezeichnen wollen und deren genaue Abgrenzung später erfolgen soll, wird das gestörte Potential $V(\mathfrak{R})$ einfach durch

$$V_\pm(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^\pm - \mathfrak{u}_\pm(\mathfrak{R}_p^\pm)) \approx V_0(\mathfrak{R} - \mathfrak{u}_\pm) \tag{2.8}$$

gegeben, da die übrigen Summanden [die Anteile der Zonen b) und c)] dort keine Rolle spielen.

Die Grenze A möge zunächst noch offen bleiben. A sei jedoch so groß, daß man die Ionenladungen der Zone c), die ja eigentlich wie punktförmige Elementarladungen am Ort ihrer Kerne wirken, bezüglich ihrer Störwirkung stetig über den Raum verteilen darf. Man muß ihnen dann die Dichte

$$d\varrho_\pm(\mathfrak{X}) = \frac{\pm e}{2a^3}\, d\tau$$

zuschreiben. Das Potential des Raumelementes $d\tau$ im Punkte $\mathfrak{R}$ ist

$$dV(\mathfrak{R}) = \frac{\pm e}{2a^3} \frac{d\tau}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|}$$

und für das Störpotential ergibt sich

$$\mathfrak{u}_\pm \cdot \operatorname{grad}(dV_\pm) = -\frac{\pm e}{2a^3}\, \mathfrak{u}_\pm \cdot \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{X})}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|^3}\, d\tau_{\mathfrak{X}} .$$

Die Integration über den Raum läßt sich ausführen, wenn man sich auf den Mittelpunkt der Kugel vom Radius A beschränkt:

$$\left.\begin{aligned} &-\int\limits_{|\mathfrak{R}-\mathfrak{X}| \geq A}^{\infty} \left\{ \mathfrak{u}_+(\mathfrak{X}) \cdot \frac{(+e)}{2a^3} \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{X}}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|^3} + \mathfrak{u}_-(\mathfrak{X}) \frac{(-e)}{2a^3} \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{X}}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|^3} \right\} d\tau_{\mathfrak{X}} \\ &= \frac{i}{\sqrt{N}} \frac{4\pi e}{2a^3} \sum_{t;\sigma} \left(\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{M_+}} - \frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{M_-}} \right) \cdot \frac{\vec{\sigma}}{\sigma^2} \frac{\sin \sigma A}{\sigma A} \left(a_t\, e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}} - a_t^*\, e^{-i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}} \right). \end{aligned}\right\} \tag{2.9}$$

In analoger Weise wird die Summation des Terms (2.7) über die Zone c) durch eine Integration ersetzt. Dabei kann man berücksichtigen, daß in (2.7) das zweite Integral für $|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^-| > a$ praktisch keinen Beitrag mehr liefert, d. h., man kann statt $P(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^-)$ den Grenzwert $P_\infty = \lim\limits_{\mathfrak{R}\to\infty} P(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^-)$ schreiben. Das Integral über $\mathfrak{X}$ von A bis ∞

ergibt dann wie oben:

$$\frac{i}{\sqrt{N}}(-P_\infty)\frac{4\pi e}{2a^3}\sum_{t;\vec{\sigma}}\left(\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{M_+}}-\frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{M_-}}\right)\cdot\frac{\vec{\sigma}}{\sigma^2}\frac{\sin\sigma A}{\sigma A}\left(a_t\,e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}}-a_t^*\,e^{-i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}}\right).$$

Das gesamte Störpotential der Zone c) läßt sich zusammenfassen zu

$$-V_c'=\frac{i}{\sqrt{N}}\frac{4\pi e}{2a^3}(1-P_\infty)\sum_{t;\vec{\sigma}}\ldots\quad\text{(wie oben)}. \tag{2.10}$$

Dieser Ausdruck wird vereinfacht durch Einführung der effektiven Ladung

$$e^*=(1-P_\infty)\,e. \tag{2.11}$$

Die effektive Ladung ist aus makroskopischen Daten des Kristalls bestimmbar; damit ist mittels (2.11) auch der in den obigen Gleichungen noch unbekannte Faktor d festgelegt (Anhang).

Die Formel (2.10) stimmt bis auf eine andere Bezeichnung der Gitterschwingungen und den Faktor $\sin\sigma A/\sigma A$ mit der bei CALLEN [*12*] angegebenen Gleichung für die „polare" Wechselwirkung überein. Für lange Wellen wird dieser Faktor praktisch gleich 1, unabhängig von der genauen Lage der Grenze A. Bei kürzeren Wellen dagegen kann man durch geeignete Wahl von A positive und negative Werte für den Faktor erreichen. Macht man $A=0$, so erfaßt man bei den kurzen Wellen also fast ausschließlich Beiträge zum Potential, die aus der näheren Umgebung des Aufpunktes herrühren, d.h., die Potentialanteile aus der Zone, welche oben mit b) bezeichnet wurde. Bei der Verwendung der obigen Formel mit $A=0$ macht man bei den kürzeren Wellen daher einen Fehler; denn für die Potentialanteile aus der Zone b) müßte man zumindest in gewissem Umfang die diskrete Verteilung der sie verursachenden Ionenladungen berücksichtigen. Der Fehler dürfte aber in engen Grenzen bleiben, da Richtungseffekte ohnehin nicht betrachtet werden und eine Mitteilung über alle Richtungen doch einer stetigen Verteilung der Ladungen im Raum, wie sie der Formel (2.10) zugrunde liegt, äquivalent ist.

Eine kurze Betrachtung sei noch der Verwendbarkeit des BLOCHschen Wechselwirkungsansatzes im Fall polarer Kristalle gewidmet. Eine beliebige Ladungsverteilung $\varrho(\mathfrak{X})$ in einem Körper ruft am Ort $\mathfrak{R}$ das elektrostatische Potential hervor

$$V_0(\mathfrak{R})=\int\frac{\varrho(\mathfrak{X})}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{X}|}\,d\tau_{\mathfrak{X}}.$$

Integriert wird über den ganzen Raum. Die Ladung $\varrho(\mathfrak{X})$ erfahre eine kleine Verschiebung $\mathfrak{u}(\mathfrak{X})$; dann ist $\varrho'(\mathfrak{X})=\varrho(\mathfrak{X}-\mathfrak{u})$ und

$$V(\mathfrak{R})=\int\frac{\varrho(\mathfrak{X}-\mathfrak{u})}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{X}|}\,d\tau_{\mathfrak{X}}=\int\frac{\varrho(\mathfrak{X}-\mathfrak{u})}{\mathfrak{R}-(\mathfrak{X}-\mathfrak{u})-\mathfrak{u}'}\,d\tau_{\mathfrak{X}}.$$

Wir setzen $\mathfrak{X}' = \mathfrak{X} - \mathfrak{u}$ und machen die wesentliche Voraussetzung, daß $\mathfrak{u}(\mathfrak{X})$ in dem Gebiet, welches die Hauptbeiträge zum Integral liefert, als nahezu konstant angesehen werden kann. Für Gitterwellen bedeutet dies, daß λ groß sein muß gegen den Bereich, der zum Potential in $\mathfrak{R}$ beiträgt. Dann kann man schreiben

$$\mathfrak{u}(\mathfrak{X}) \approx \mathfrak{u}(\mathfrak{X}'); \qquad d\tau_{\mathfrak{X}} \approx d\tau_{\mathfrak{X}'}$$

$$\left.\begin{aligned} V(\mathfrak{R}) &= \int \frac{\varrho(\mathfrak{X}')}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}' - \mathfrak{u}|}\, d\tau_{\mathfrak{X}'} \\ &= \int \frac{\varrho(\mathfrak{X}')}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}'|}\, d\tau_{\mathfrak{X}'} + \mathfrak{u}(\overline{\mathfrak{X}}) \int \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{X}')}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}'|^3}\, \varrho(\mathfrak{X}')\, d\tau_{\mathfrak{X}'}. \end{aligned}\right\} \tag{2.12}$$

$\overline{\mathfrak{X}}$ ist ein Mittelwert im Integrationsgebiet.

Andererseits werde der Ausdruck gebildet

$$\left.\begin{aligned} V(\mathfrak{R} - \mathfrak{u}(\mathfrak{R})) &= V_0(\mathfrak{R}) - \mathfrak{u} \cdot \operatorname{grad} V_0(\mathfrak{R}) \\ &= V_0(\mathfrak{R}) + \mathfrak{u}(\mathfrak{R}) \int (\mathfrak{R} - \mathfrak{X}) \frac{\varrho(\mathfrak{R})}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{X}|^3}\, d\tau_{\mathfrak{X}}. \end{aligned}\right\} \tag{2.13}$$

Die beiden Gleichungen stimmen näherungsweise überein, da nach der oben gemachten Voraussetzung $\mathfrak{u}(\mathfrak{R}) \approx \mathfrak{u}(\overline{\mathfrak{X}})$ ist.

(2.13) stellt den BLOCHschen Ansatz [*9*] für das Wechselwirkungspotential dar, welcher in der Leitungstheorie der Metalle fast durchweg benutzt wird und bisher auch in allen Arbeiten verwendet wurde, die sich mit der Bremsung von Elektronen in isolierenden Kristallen befaßten [*1*], [*11*]. In polaren Kristallen ist seine Verwendung aber sicher unzulässig, da hier die Gebiete, die zum Potential im Aufpunkt beitragen, durchaus groß sind gegenüber der Länge der Gitterwellen, welche in der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Auch bei den optischen Gitterschwingungen ist seine Benutzung sehr problematisch.

Wir wollen hier mit den folgenden Ausdrücken für das gestörte Potential weiterrechnen:

Im kernnahen Gebiet $(K_\pm)$

$$V(\mathfrak{R}) \approx V_0(\mathfrak{R} - \mathfrak{u}_\pm(\mathfrak{R}_p^\pm)) \approx V_\pm(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^\pm - \mathfrak{u}_\pm(\mathfrak{R}_p^\pm)); \tag{2.8}$$

im übrigen Raum [der mit (R) bezeichnet werde]

$$\left.\begin{aligned} V(\mathfrak{R}) = V_0(\mathfrak{R}) + V'(\mathfrak{R}) = V_0(\mathfrak{R}) - \Big\{ & \mathfrak{u}_\pm(\mathfrak{R}_p^\pm) \cdot \operatorname{grad} V_\pm(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^\pm) + \\ & + [\mathfrak{u}_+(\mathfrak{R}_p^-) - \mathfrak{u}_-(\mathfrak{R}_p^-)] \cdot \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p)}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p|^3}\, e P(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_p^-) + \\ & + \frac{i}{\sqrt{N}} \frac{4\pi e^*}{2a^3} \sum_{t;\vec{\sigma}} \left[\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{M_+}} - \frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{M_-}} \right] \cdot \frac{\vec{\sigma}}{\sigma^2} \left[a_t(\vec{\sigma})\, e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}} - a_t^*(\vec{\sigma})\, e^{-i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}} \right] \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{2.14}$$

Dabei sind die Größen mit dem (+)- oder (—)-Zeichen zu wählen, je nachdem, ob $\mathfrak{R}$ in der Zelle eines positiven oder eines negativen Ions liegt.

Im Anschluß an die in der Literatur übliche Terminologie wollen wir diejenigen Anteile des Störpotentials V', welche aus den Zonen b) und c) herrühren und durch das letzte Glied der geschweiften Klammer von (2.14) beschrieben werden, als „polares" Wechselwirkungspotential bezeichnen, die Anteile aus a) entsprechend als „nichtpolares" Störpotential.

3. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten Φ_e und Φ_a berechnen wir, wie schon in 1. erwähnt, nach der zeitabhängigen Störungsrechnung, also gemäß

$$\Phi = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\sin^2 \eta t}{\eta^2} |\langle \mathfrak{k}'; (n') | V' | \mathfrak{k}; (n) \rangle|^2, \tag{3.1}$$

wo

$$\eta = \frac{1}{2\hbar} [E_{(n');\mathfrak{k}'} - E_{(n);\mathfrak{k}}].$$

Die Gesamtwellenfunktion $\psi_{\mathfrak{k};(n)}$, mit welcher das Matrixelement gebildet wird, ist ein Produkt aus den Wellenfunktionen $\psi_{\mathfrak{k}}$ des Elektrons und $\chi_{(n)} = \prod_{t;\sigma} \chi_n(\xi_{t;\sigma})$ der Gitterwellen. Die Gesamtenergie $E_{(n);\mathfrak{k}}$ schreiben wir in der Form

$$E_{(n);\mathfrak{k}} = \left(E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \mathfrak{k}^2\right) + \sum_{t;\sigma} \hbar\, \omega_t(\sigma) \left[n_t(\sigma) + \frac{1}{2}\right], \tag{3.2}$$

wo m^* die effektive Masse des Elektrons im Gitter ist.

Die Matrixelemente der in V' steckenden Operatoren $a_t(\sigma)$ und $a_t^*(\sigma)$ wurden schon in (2.3) angegeben. Zur weiteren Auswertung ist es notwendig, konkrete Annahmen über die Gestalt der Funktion $\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R})$ zu machen. Man kann zwar $\psi_{\mathfrak{k}}$ nach der Zellenmethode mit guter Genauigkeit berechnen, doch liefert dieses Verfahren die Funktion stets nur für einzelne Punkte des Wellenzahlraumes, während wir eine stetige Funktion von $\mathfrak{k}$ brauchen. Bekanntlich läßt sich $\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R})$ in der Form $e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{R}} \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R})$ schreiben, wo $\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R})$ die Periodizität des Gitters hat. In der Umgebung von $\mathfrak{k} = 0$ kann man die Abhängigkeit der Funktion φ von $\mathfrak{k}$ vernachlässigen und

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}) \approx e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{R}} \varphi_0(\mathfrak{R}) \tag{3.3}$$

schreiben (vgl. [*13*]); hierbei läßt sich φ_0 nach der Zellenmethode berechnen und ist in beiden Ionenzellen kugelsymmetrisch, also nur vom Abstand vom jeweiligen Kern abhängig. (Diese Voraussetzung entspricht völlig derjenigen, die auch bei der Leitfähigkeitsberechnung nach der

BLOCHschen Methode [9] gemacht wird.) Für sehr schnelle Elektronen dürfte es eine bessere Näherung sein, φ_0 einfach als Konstante anzusehen. Wir wollen die Auswertung mit der Näherung (3.3) durchführen, da sie für beide Grenzfälle brauchbar ist. Integration des Ausdrucks $(\chi^*_{(n')}\,\psi^*_{\mathfrak{k}'}\,V'\,\chi_{(n)}\,\psi_{\mathfrak{k}})$ über den ganzen Raum (R) ergibt [der Einfluß der kernnahen Gebiete $(K_\pm)$, in denen die Benutzung des Störpotentials V' nicht sinnvoll ist, soll später abgeschätzt werden]:

$$\left.\begin{aligned}
&-\iint \chi^*_{(n')}\,\psi^*_{\mathfrak{k}'}(\mathfrak{R})\,V'(\mathfrak{R})\,\chi_{(n)}\,\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R})\,d\tau\,d\xi \\
&= \frac{1}{N}\,{}^{p}\!\sum\sum_{i;\sigma} \langle a_i(\sigma)\rangle\, e^{i\mathfrak{R}_p\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\,\times \\
&\qquad \times\Bigg\{ e^{i\mathfrak{r}_+\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\sigma)}\,\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{NM_+}}\int\limits_{(+)} e^{i\mathfrak{r}\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,\mathrm{grad}\,V_+(\mathfrak{r})\,d\tau\,+ \\
&+ e^{i\mathfrak{r}_-\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\,\frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{NM_-}}\int\limits_{(-)} e^{i\mathfrak{r}\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,\mathrm{grad}\,V_-(\mathfrak{r})\,d\tau\,+ \\
&+ e^{i\mathfrak{r}_-\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\left[\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{NM_+}}-\frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{NM_-}}\right]\cdot\int\limits_{(-)}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\,e\,P(\mathfrak{r})\,e^{i\mathfrak{r}\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,d\tau\,+ \\
&+ \frac{i}{\sqrt{N}}\,\frac{4\pi e^*}{2a^3}\left[\frac{\vec{\zeta}^+}{\sqrt{M_+}}-\frac{\vec{\zeta}^-}{\sqrt{M_-}}\right]\cdot\frac{\vec{\sigma}}{\sigma^2}\Bigg[e^{i\mathfrak{r}_+\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\int\limits_{(+)} e^{i\mathfrak{r}\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,d\tau\,+ \\
&\qquad + e^{i\mathfrak{r}_-\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\int\limits_{(-)} e^{i\mathfrak{r}\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,d\tau\Bigg]\Bigg\} \\
&+ \frac{1}{N}\,{}^{p}\!\sum\sum_{i;\sigma} \langle a_i^*(\sigma)\rangle\, e^{i\mathfrak{R}_p\cdot(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'-\vec{\sigma})} \\
&\qquad \{\ldots(\text{wie oben, doch überall statt}(+\sigma)\ (-\sigma))\ldots\}.
\end{aligned}\right\} \quad (3.4)$$

Die Integrationen laufen über den Bereich des positiven (+)- bzw. des negativen (—)-Ions, wobei im Fall des nichtpolaren Wechselwirkungspotentials (also in den beiden ersten Gliedern) allerdings die kernnahen Gebiete $(K_\pm)$ auszunehmen sind. Die Ionenzellen werden durch Kugeln mit den Radien a_+ bzw. a_- approximiert. Diese Radien seien dadurch festgelegt, daß ihr Verhältnis gleich dem der empirischen Ionenradien ist, die in der Literatur angegeben werden, und daß das Volumen beider Kugeln zusammen gleich dem der Elementarzelle ist:

$$(4\pi/3)\,(a_+^3 + a_-^3) = 2a^3.$$

In üblicher Weise ergibt sich, daß die erste Summe über p nur dann nicht verschwindet, falls

$$\text{(Absorption)}\quad \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \vec{\sigma} + \mathfrak{K}_n;\ n' = n - 1;\ \langle a_i(\sigma)\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i(\sigma)}\,n}, \quad (3.5)$$

die zweite, falls

$$\text{(Emission)} \qquad \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - \vec{\sigma} + \mathfrak{K}_n;\; n' = n + 1;\; \langle a_t^*(\sigma)\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t(\sigma)}\,(n+1)}$$

($\mathfrak{K}_n$: Vektor des reziproken Gitters). Die Fälle mit $\mathfrak{K}_n \neq 0$ heißen nach PEIERLS „Umklapp-Prozesse" (im folgenden mit UP abgekürzt). Nimmt man an, daß die Ausdrücke in den geschweiften Klammern unabhängig von p sind, so ergibt die Summe über p den Faktor N. Alle Summanden enthalten entweder den Faktor $\exp(-i\,\mathfrak{r}_+ \cdot \mathfrak{K}_n)$ oder $\exp(-i\,\mathfrak{r}_- \cdot \mathfrak{K}_n)$. Bei der Berechnung dieser Faktoren hat man zu beachten, daß $\mathfrak{k}'$, $\mathfrak{k}$ und $\vec{\sigma}$ nur bis auf einen Vektor des reziproken Gitters festgelegt sind und ohne Einschränkung der Allgemeinheit als reduziert auf die 1. BRILLOUIN-Zone angenommen werden können. Das bedeutet, daß nur diejenigen $\mathfrak{K}_n$ eine Rolle spielen können, für welche $|\mathfrak{K}_{n_i}| \leq |3\pi/a|$ ist. Diese Bedingung ist für die folgenden Vektoren erfüllt (l_{n_i}: Anzahl der Vektoren $\mathfrak{K}_{n_i}$):

$$\mathfrak{K}_{n_0} = 0; \qquad |\mathfrak{K}_{n_0}| = 0; \qquad l_{n_0} = 1$$

$$\mathfrak{K}_{n_1} = \frac{\pi}{a}(\pm \mathfrak{e}_x \pm \mathfrak{e}_y \pm \mathfrak{e}_z); \qquad |\mathfrak{K}_{n_1}| = \sqrt{3}\,\frac{\pi}{a}; \qquad l_{n_1} = 8$$

$$\mathfrak{K}_{n_2} = \pm\frac{2\pi}{a}\,\mathfrak{e}_x;\quad \pm\frac{2\pi}{a}\,\mathfrak{e}_y;\quad \pm\frac{2\pi}{a}\,\mathfrak{e}_z; \qquad |\mathfrak{K}_{n_2}| = 2\,\frac{\pi}{a}; \qquad l_{n_2} = 6$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}_{n_3} = \pm\frac{2\pi}{a}(\mathfrak{e}_x \pm \mathfrak{e}_y);\quad \pm\frac{2\pi}{a}(\mathfrak{e}_x \pm \mathfrak{e}_z);\\ \pm\frac{2\pi}{a}(\mathfrak{e}_x \pm \mathfrak{e}_z); \end{aligned}\right\} \quad |\mathfrak{K}_{n_3}| = 2\sqrt{2}\,\frac{\pi}{a}; \quad l_{n_3} = 12.$$

Unter Beachtung der Definition von $\mathfrak{r}_+ = -\mathfrak{r}_-$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{r}_+ \cdot \mathfrak{K}_{n_0} = 0 && e^{-i\mathfrak{r}_+\cdot\mathfrak{K}_{n_0}} = e^{-i\mathfrak{r}_+\cdot\mathfrak{K}_{n_0}} = 1\\ &\mathfrak{r}_+ \cdot \mathfrak{K}_{n_1} = \begin{cases} \pm\frac{3}{2}\pi \\ \pm\frac{1}{2}\pi \end{cases} && e^{-i\mathfrak{r}_+\cdot\mathfrak{K}_{n_1}} = -e^{-i\mathfrak{r}_-\cdot\mathfrak{K}_{n_1}} = \pm i\\ &\mathfrak{r}_+ \cdot \mathfrak{K}_{n_2} = \pm\pi && e^{-i\mathfrak{r}_+\cdot\mathfrak{K}_{n_2}} = e^{-i\mathfrak{r}_-\cdot\mathfrak{K}_{n_2}} = -1. \end{aligned}\right\} \tag{3.6}$$

Die Produkte mit $\mathfrak{K}_{n_3}$ können vernachlässigt werden, da sie nur für wenige Prozesse eine Rolle spielen.

Die in (3.4) vorkommenden Raumintegrationen lassen sich bezüglich der Winkel allgemein ausführen. Es ist

$$\left.\begin{aligned} \vec{\zeta}\cdot\int e^{-i(\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma})\cdot\mathfrak{r}}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,\mathrm{grad}\,V(\mathfrak{r})\,d\tau = -4\pi i\,\vec{\zeta}\cdot\frac{(\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma})}{|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2}\times\\ \times\int\left[\frac{\sin|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r}{|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r} - \cos|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r\right]\varphi_0^*\,\varphi_0\,\frac{dV}{dr}\,r\,dr. \end{aligned}\right\} \tag{3.7}$$

Die Funktion unter dem Integral wird durch ein Polynom approximiert:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\sin|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r}{|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r} - \cos|\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|\,r \\ = |\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2 r^2 [b_0 + b_1 |\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2 r^2 + \cdots].\end{aligned}\right\} \quad (3.8)$$

Im Fall $\mathfrak{K}_n = 0$ erhält man eine ausreichende Näherung, wenn man nur $b_0 \neq 0$ setzt. Die größten Argumente, welche in diesem Fall auftreten, ergeben sich für $\sigma = \pi/a$ und $r = a_-$ bzw. $r = a_+$. Wir werden später sehen, daß dies ungefähr (schwach abhängig vom einzelnen Stoff) $\sigma r = \pi a_-/a \approx 0{,}7\,\pi$ bzw. $\sigma r \approx 0{,}4\,\pi$ bedeutet, und ferner, daß gerade diese großen Werte die für das Endergebnis wichtigsten sind. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, erhält man für die angegebenen Argumentbereiche eine genügende Approximation, wenn man b_0 etwa gleich 1/3 bis 1/5 setzt.

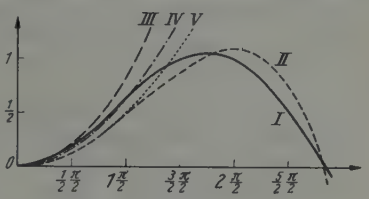


Fig. 1. Approximation der Funktion $I\left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right)$ durch II $(0{,}22\,x^3 - 0{,}011\,x^4)$; III $(\frac{1}{3}x^2)$; IV $(\frac{1}{4}x^2)$; V $(\frac{1}{5}x^2)$.

Bei den UP ist das größte vorkommende Argument $2\pi\, a_-/a \approx 1{,}4\pi$. (Der Wert gilt für das später berechnete Beispiel KBr.) Hier ergab sich als beste einfache Näherung $b_0 = 0{,}22$; $b_1 = -0{,}011$.

Mit (3.8) wird das Integral in (3.7)

$$i\vec{\zeta} \cdot (\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma})\,[b_0 C_0 + |\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2 b_1 C_1] \quad (3.9)$$

wobei

$$C_0 = -4\pi \int r^3 \varphi_0^* \varphi_0 \frac{dV}{dr}\, dr; \qquad C_1 = -4\pi \int r^5 \varphi_0^* \varphi_0 \frac{dV}{dr}\, dr \quad (3.10)$$

eingeführt wurde. In ähnlicher Weise erhält man

$$\left.\begin{aligned}\vec{\zeta} \cdot \int \frac{\mathfrak{r}}{r}\, e P(r)\, e^{-i(\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma})\cdot \mathfrak{r}} \varphi_0^* \varphi_0\, d\tau = i\vec{\zeta} \cdot (\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma})\,[-b_0\, 4\pi e \times \\ \times \int r P(r)\, \varphi_0^* \varphi_0\, dr - b_1 |\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2\, 4\pi e \int r^3 P(r)\, \varphi_0^* \varphi_0\, dr].\end{aligned}\right\} \quad (3.11)$$

Am einfachsten und genauesten ist die Auswertung beim polaren Anteil des Matrixelements; für $\mathfrak{K}_n = 0$ ergibt sich, auch ohne die einschränkende Voraussetzung $\varphi_\ell(\mathfrak{r}) \approx \varphi_0(\mathfrak{r})$, einfach das Normierungsintegral:

$$\int_{(+)} \varphi^* \varphi\, d\tau + \int_{(-)} \varphi^* \varphi\, d\tau = 1.$$

Bei den UP ist

$$\int e^{-i\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{K}_n} \varphi_0^* \varphi_0\, d\tau = \frac{4\pi}{K_n} \int \sin(r K_n)\, \varphi_0^* \varphi_0\, r\, dr. \quad (3.12)$$

Wir wollen uns bei den UP im folgenden auf die Fälle mit $\mathfrak{K}_{n_1}$ beschränken; bei $\mathfrak{K}_{n_1}$ liefert nämlich die Beziehung

$$\exp(-\mathfrak{r}_+ \cdot \mathfrak{K}_{n_1}) = -\exp(-\mathfrak{r}_- \cdot \mathfrak{K}_{n_1})$$

gerade bei den entscheidenden Summanden ein kompensierendes negatives Vorzeichen. Wir können dann die Fälle mit $\mathfrak{K}_{n_0}$ und $\mathfrak{K}_{n_1}$ gemeinsam behandeln.

Zur Abkürzung seien die folgenden Konstanten eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} &D_0^+ = b_0^+ [C_0^+ - 4\pi e \int r P \varphi_0^* \varphi_0 dr]; \quad D_0^- = b_0^- [C_0^- + 4\pi e \int r P \varphi_0^* \varphi_0 dr]; \\ &D_1^+ = b_1^+ [C_1^+ - 4\pi e \int r^3 P \varphi_0^* \varphi_0 dr]; \quad D_1^- = b_1^- [C_1^- + 4\pi e \int r^3 P \varphi_0^* \varphi_0 dr]; \\ &p_n = \frac{4\pi e^*}{2a^3} \left(\frac{4\pi}{K_n} \int\limits_{(+)} \sin(r K_n) \varphi_0^* \varphi_0 r\, dr + \frac{4\pi}{K_n} \int\limits_{(-)} \sin(r K_n) \varphi_0^* \varphi_0 r\, dr \right). \end{aligned}\right\} \quad (3.$$

Dann läßt sich nach Einsetzen der obigen Beziehungen in (3.4) das Quadrat des Matrixelements in der Gestalt schreiben

$$\left.\begin{aligned} |\langle \mathfrak{k}'; (n')| V' |\mathfrak{k}; (n)\rangle|^2 = &\frac{1}{N M_+} \frac{\hbar}{2\omega_t(\sigma)} \left(n + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right) \times \\ &\times \left| \left\{ \frac{\vec{\sigma}}{\sigma} \cdot (\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}) [\Lambda_0(\sigma) + |\mathfrak{K}_n \pm \vec{\sigma}|^2 \Lambda_1(\sigma)] \pm p_n \frac{\Omega(\sigma)}{\sigma} \right\} \right|^2. \end{aligned}\right\} \quad (3.14)$$

(Das obere Vorzeichen bezieht sich auf Absorptions-, das untere auf Emissionsprozesse.) Hierin wurden die folgenden Definitionen benutzt

$$\left.\begin{aligned} \Omega(\sigma) &= \sqrt{M_+} \left[\frac{\zeta^+}{\sqrt{M_+}} - \frac{\zeta^-}{\sqrt{M_-}} \right] \\ &= \zeta^+ \left[1 - \frac{\zeta^-/\sqrt{M_-}}{\zeta^+/\sqrt{M_+}} \right] = \frac{1 - \sqrt{M_+/M_-}\, \zeta^-/\zeta^+}{[1 + (\zeta^-/\zeta^+)^2]^{\frac{1}{2}}} \\ \Lambda(\sigma) &= \sqrt{M_+} \left[D^+ \frac{\zeta^+}{\sqrt{M_+}} + D^- \frac{\zeta^-}{\sqrt{M_-}} \right] \\ &= \zeta^+ \left[D^+ + D^- \frac{\zeta^-/\sqrt{M_-}}{\zeta^+/\sqrt{M_+}} \right] = \frac{D^+ + D^- \sqrt{M_+/M_-}\, \zeta^-/\zeta^+}{[1 + (\zeta^-/\zeta^+)^2]^{\frac{1}{2}}}. \end{aligned}\right\} \quad (3.15)$$

$\Omega(\sigma)$ beschreibt, wie aus den früheren Feststellungen hervorgeht, die „polare", $\Lambda(\sigma)$ die „nichtpolare" Wechselwirkung. Bei der Umformung der eingeführten Funktionen wurde (nach einer Idee von H. WEINER [*14*]) die Normierung $(\zeta^+)^2 + (\zeta^-)^2 = 1$ herangezogen, wodurch erreicht wird, daß nur noch das Verhältnis ζ^-/ζ^+ vorkommt. Dieses Verhältnis läßt sich für NaCl den umfangreichen Rechnungen von KELLERMANN [*15*] entnehmen; seine Resultate stimmen für lange Wellen gut mit den Werten überein, die sich für ζ^-/ζ^+ aus dem BORNschen linearen Gittermodell mittels

$$\sqrt{\frac{M_+}{M^-}} \frac{\zeta^-}{\zeta^+} = - \frac{2 M_+ \cos(a\sigma/2)}{M_- - M_+ \pm \sqrt{M_-^2 + M_+^2 + 2 M_- M_+ \cos(a\sigma)}} \quad (3.16)$$

(+ optisch; — akustisch)

berechnen lassen. Für die anderen Alkalihalogenide wurde deshalb die gleiche Formel benutzt, und bei den kurzen Wellen wurden die so erhaltenen Werte in einer Weise korrigiert, die den KELLERMANNschen Ergebnissen beim NaCl entspricht.

Zu der erhaltenen Gleichung sei noch das Folgende bemerkt. Für gewöhnliche Prozesse ($\mathfrak{K}_n = 0$) ergibt sich als „nichtpolare" Wechselwirkung in erster Näherung ein Term, der proportional σ ist, genau wie bei der Berechnung dieser Wirkung nach BLOCH [*9*]. Der Größe $(2/3)C$ bei ihm entspricht für lange Wellen unser $(D_0^+ + D_0^-)$.

Während für $\mathfrak{K}_n = 0$ nur die longitudinalen Gitterwellen berücksichtigt zu werden brauchen, liefern, wie aus (3.9) hervorgeht, bei den UP prinzipiell auch die transversalen Wellen einen Beitrag. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß dieser nur sehr gering ist und sich deshalb der erhebliche Aufwand zu seiner genauen Berechnung nicht lohnt. In (3.14) sind daher nur die longitudinalen Wellen berücksichtigt.

Die nähere Betrachtung der Funktionen $\Lambda(\sigma)$ und $\Omega(\sigma)$ zeigt, daß Λ dann besonders groß wird, wenn ζ^+ und ζ^- gleichgerichtet sind, also bei den akustischen Schwingungen; Ω liefert entsprechend in polaren Kristallen den Hauptbeitrag bei den optischen Wellen. In nichtpolaren Kristallen, für welche Ω auch bei den optischen Gitterschwingungen sehr klein ist, muß man also annehmen, daß diese Wellen insgesamt nur einen sehr kleinen Anteil zur Elektronenbremsung beitragen, wie früher schon von SEITZ [*16*] auf Grund experimenteller Befunde festgestellt wurde.

Anhang.

Berechnung der effektiven Ladung.

Wir schließen uns bei der Berechnung der effektiven Ladung e^* an FRÖHLICH [*8*] an. (Auch seine Bezeichnungsweise sei hier übernommen.) Seine Ableitung, die wie alle derartigen Betrachtungen auf lange Wellen beschränkt ist, gilt allerdings nur für den Teil der Ionenpolarisation, welcher durch die Nahkräfte verursacht ist. FRÖHLICH nennt diesen Anteil der Polarisation P_{ir} und den zugehörigen Anteil der effektiven Ladung e^*_{ir}. Er führt sie durch die Gleichung ein

$$P_{ir} = e^*_{ir} N_0 Q,$$

wo Q die relative Verschiebung der beiden Ionenarten gegeneinander und N_0 die Zahl der Elementarzellen in der Volumeneinheit (also $1/2a^3$ ist). Die effektive Ladung ist bei uns dagegen (in analoger Bezeichnungsweise) durch die Formel definiert

$$P = e^* N_0 Q.$$

Nun ist aber (alles nach FRÖHLICH) die Gesamtpolarisation

$$P = P_0 + P_{ir}$$

und für longitudinale Wellen

$$P_0 = -\frac{n^2-1}{2n^2} P_{ir} \qquad n\text{: Brechungsindex.}$$

Damit erhält man leicht

$$P = \left(1 - \frac{n^2-1}{2n^2}\right) P_{ir} = \frac{n^2+1}{2n^2} P_{ir}$$

$$e^* N_0 Q = \frac{n^2+1}{2n^2} (e^*_{ir} N_0 Q)$$

$$e^* = e^*_{ir} \frac{n^2+1}{2n^2}.$$

Die e^*_{ir} sind bei Fröhlich für die Alkalihalogenide berechnet nach der Gleichung

$$e^{*2}_{ir} = \frac{\varepsilon_s - n^2}{4\pi} \left[\frac{3}{n^2+2}\right]^2 \frac{M_{\text{red}}}{N_0} \omega^2_{lr}; \qquad \frac{1}{M_{\text{red}}} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}$$

ε_s: Statische Dielektrizitätskonstante.

Literatur.

[*1*] Davidov, B., and I. Shmushkevitch: J. of Phys. **3**, 359 (1940). — Heller, W. R.: Phys. Rev. **84**, 1130 (1951). — Franz, W.: Z. Physik **132**, 285 (1952). — Yamashita, J., and M. Watanabe: J. Phys. Jap. **7**, 334 (1951). — [*2*] Höhler, G.: Z. Physik **140**, 192 (1955). Dort auch Zitierung der grundlegenden Arbeiten. — [*3*] Nordheim, L.: Ann. Phys. **9**, 607 (1931). — [*4*] Hartree, D. R.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **141**, 281 (1933). — [*5*] Gombas, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien 1949. — [*6*] Born, M., u. M. Göppert-Mayer: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2. — [*7*] Seitz, F.: The Modern Theory of Solids. New York 1940. — [*8*] Fröhlich, H.: Theory of Dielectrics. Oxford 1949. — [*9*] Sommerfeld, A., u. H. Bethe: Handbuch der Physik, Bd. XXIV-2. — [*10*] Bardeen, J.: Phys. Rev. **52**, 688 (1937). — [*11*] Seitz, F.: Phys. Rev. **73**, 549 (1948). — [*12*] Callen, H. B.: Phys. Rev. **76**, 1394 (1949). — [*13*] Peterson, E. L., and L. Nordheim: Phys. Rev. **51**, 355 (1937). — [*14*] Weiner, H.: Diss. Münster 1953. — [*15*] Kellermann, E. W.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **238**, 513 (1940). — [*16*] Seitz, F.: Phys. Rev. **76**, 1376 (1949).

Dr. R. Veelken,
Münster i. Westf., Institut für Theoretische Physik der Universität.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

142. BAND 5. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 34 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 26. OKTOBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG.

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27 901.

Inhalt.

Seite

JUST, K., Superpotentiale in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 493

THEIS, W. R., Zur Begründung der THOMAS-FERMIschen statistischen Theorie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 503

THEIS, W. R., Einheitliche statistische Behandlung der Valenzelektronen in Metallen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 511

ARTMANN, K., Berechnung der Struktur des aufgelockerten Moleküls aus dem Minimum der Energie. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 11. Mai 1955) 518

VEELKEN, R., Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. II. Berechnung der Elektronenbremsung; numerische Ergebnisse. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Mai 1955) 544

FAESSLER, A., und M. GOEHRING, Das $K\alpha$-Dublett von Schwefel in Metallsulfiden. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. Mai 1955) 558

GEESE-BÄHNISCH, I., Zum β-Zerfall des Rubidiums 87: Nachprüfung des Zerfallsschemas und Neubestimmung der Halbwertszeit. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) 565

BECKMANN, W., Zum β-Zerfall des natürlichen Aktiniums: Zerfallsschema und β-Spektrum. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) . 585

ZOCHER, H., unter Mitarbeit von C. TÖRÖK, Die optischen Asymmetrien. (Eingegangen am 1. Juni 1955) 602

JANEFF, W., Herstellung von Metallnitriden in der Glimmentladung und einige ihrer Eigenschaften. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Oktober 1944) 619

SCHALL, R., und G. THOMER, Zur Frage der Röntgenabsorption in komprimierten Flüssigkeiten. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. April 1955) 637

SCHAAFFS, W., Bemerkungen zu einer Arbeit von R. SCHALL und G. THOMER über die Frage der Schwächung von Röntgenstrahlen in komprimierten Flüssigkeiten. (Eingegangen am 19. Mai 1955) 642

Autorenverzeichnis 646

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 493—502 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin.

Superpotentiale in der erweiterten Gravitationstheorie.

Von

KURT JUST.

(Eingegangen am 27. Mai 1955.)

Für die JORDANsche Theorie [2] mit veränderlicher Gravitationszahl hat LUDWIG [1] die aus den Transformations-Eigenschaften der Materiefeldgrößen folgenden Identitäten betrachtet. Analoge Untersuchungen fürs Gravitationsfeld sollen hier nach den Vorschriften von BERGMANN und Mitarbeitern [3] angestellt werden, um eine zur Betrachtung der Planetenbewegung [7] gebrauchte Darstellung der Feldgleichungen zu beweisen. In der anschließenden Diskussion zeigt sich, daß es nicht ratsam wäre, die Ergebnisse zu einer Definition von Energie und Impuls des Gravitationsfeldes zu benutzen. Dies gilt bereits für die ursprüngliche Form der allgemeinen Relativitätstheorie, aber erst recht für die erweiterte Gravitationstheorie von JORDAN. Davon bleibt jedoch unberührt, daß die neue Schreibweise der Feldgleichungen ein wirksames Rechenhilfsmittel darstellt.

1. *Aufgabenstellung.*

Die von JORDAN [2] und LUDWIG [1] erweiterte Gravitationstheorie in der allgemeinen Form (D) folgt aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int (\mathfrak{G} + \varkappa^{1+c} \mathfrak{L})\, d\overset{4}{x} = 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{G} = \sqrt{-g}\, \varkappa^c G \tag{1}$$

mit

$$G = R + a\, \sigma^{|\nu}{}_{||\nu} + (ac + s)\, \sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} \quad \text{und} \quad \sigma = \ln \varkappa. \tag{2}$$

Für $a = 0$ ist dies mit 7 (1) identisch (Formelnummern aus [7] sind durch die vorgestellte 7 gekennzeichnet), wie in [7] umfaßt also $\mathfrak{L}$ die wie üblich definierten LAGRANGE-Dichten der Materie und des MAXWELL-Feldes; R ist der vierdimensionale *Krümmungsskalar* und $\varkappa$ die als neue Feldfunktion dienende *Gravitationszahl.* Die Indizes sollen stets von 1 bis 4 laufen, denn wir rechnen hier ausschließlich in vierdimensionaler Schreibweise. Es werden nämlich auch im Endergebnis Größensysteme auftreten, die sich nicht so einfach wie Tensoren transformieren, so daß ihre Aufspaltung in Größen der vierdimensionalen Theorie weit schwieriger wäre als bei jenen.

Die neue Konstante a hat im Gegensatz zu den in [6] und [7] eingehend besprochenen Parametern c und s keinerlei physikalische Bedeutung, sie *beeinflußt nur die Schreibweise.* Denn in (1) liefern die Glieder mit a nur ein *Oberflächenintegral,* tragen also zu den *Feldgleichungen* nichts bei, und in (2) sind sie *Skalare,* so daß sie auch den *Transformationscharakter* des Integranden nicht ändern. Der Grund für dessen neue Schreibweise ist aus der hier zu beweisenden Darstellung 7 (24) ersichtlich, weil diese

für zwei spezielle Werte von $\eta = 2c - a$ gerade die beiden gewünschten Formeln 7(33) lieferte.

Aus der *Invarianz* des Materie-Anteils von $(1)^{\mathrm{I}}$ wurden von LUDWIG [*1*] bei (13.69) bis (13.73) einige Identitäten hergeleitet, nachdem sich diese schon bei (13.38) bis (13.68) aus der *projektiven* Theorie ergeben hatten. Hier soll versucht werden, entsprechendes auch für das durch (2) beschriebene *erweiterte Gravitationsfeld* zu finden, nämlich die Folgerungen aus:

$$\boxed{\delta \int \mathfrak{G}\, d\overset{4}{x} = 0 \quad \text{für} \quad \delta x^\nu = \varepsilon \xi^\nu}\,. \tag{3}$$

2. *Umformung der* LAGRANGE-*Dichte.*

Um die folgenden Rechnungen übersichtlicher zu machen, wollen wir die *Indizes vorübergehend durch Ziffern vertreten* lassen; für den *Krümmungsskalar* R und die *Invariante* $\sigma = \ln \varkappa$ gilt dann bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} & R = g^{\nu\mu} R_{\nu\mu} = g^{12}(\Gamma^3_{10}\Gamma^0_{23} - \Gamma^3_{12}\Gamma^0_{03} + \Gamma^0_{10\,2} - \Gamma^0_{12,0}) \\ \text{und} \quad & \\ & \left(\sqrt{-g}\,\varkappa^c \sigma^{|\nu}\right)_{|\nu} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c (\sigma^{|0}{}_{||0} + c\,\sigma^0 \sigma_{|0})\,. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Hiermit läßt sich die *Invariantendichte* $(1)^{\mathrm{II}}$ schreiben:

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{K} + \mathfrak{S}^\nu{}_\nu \quad \text{mit} \quad \mathfrak{S}^0 = \sqrt{-g}\,\varkappa^c (a\,\sigma^0 + g^{10}\Gamma^2_{12} - g^{12}\Gamma^0_{12}) \tag{5}$$

und

$$\mathfrak{K} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c \{2k' - k + (a\,c + s)\,\sigma_{|0}\sigma^{|0}\} - c\,\sigma_{|0}\,\mathfrak{S}^0\,, \tag{6}$$

wobei gesetzt ist

$$\left.\begin{aligned} & k = g^{12}(\Gamma^3_{12}\Gamma^0_{03} - \Gamma^3_{10}\Gamma^0_{23}) \\ \text{und} \quad & \\ & 2\sqrt{-g}\,k' = \left(\sqrt{-g}\,g^{12}\right)_0 \Gamma^0_{12} - \left(\sqrt{-g}\,g^{10}\right)_0 \Gamma^2_{12}\,. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Benutzen wir ferner die aus $\left(\sqrt{-g}\right)_0 = g^{12}{}_0 = 0$ folgenden Beziehungen

$$\left(\sqrt{-g}\right)_0 = \sqrt{-g}\,\Gamma^3_{30} \quad \text{und} \quad g^{12}{}_0 = -\Gamma^1_{30}\,g^{32} - \Gamma^2_{30}\,g^{13}\,,$$

so liefert (7):

$$k' = k\,. \tag{8}$$

Wegen $\Gamma^0_{12} = \frac{1}{2}\,g^{03}(g_{132} + g_{231} - g_{123})$ wird aus $(5)^{\mathrm{II}}$:

$$\mathfrak{S}^0 = \sqrt{-g}\,\varkappa^c \{a\,\sigma^0 + (g^{10}g^{23} - g^{12}g^{03})\,g_{231}\}\,, \tag{9}$$

so daß (6) mit (8) lautet:

$$\mathfrak{K} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c \{k + s\,\sigma_0\sigma^0 + c\,(g^{12}\sigma^3 - g^{23}\sigma^1)\,g_{231}\}\,. \tag{10}$$

Somit ist der Integrand von $(3)^{\mathrm{I}}$ bei $(5)^{\mathrm{I}}$ zerlegt in einen nur die *Feldfunktionen* $y=\sigma$, $g_{\nu\mu}$ und deren erste Ableitungen y_{α} enthaltenden Ausdruck (10) und die Ableitung eines ebensolchen (9):

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{K} + \mathfrak{S}^{\nu}{}_{|\nu} \qquad \text{mit} \qquad \mathfrak{K} = \mathfrak{K}(y, y_{|\alpha}), \quad \mathfrak{S}^{\nu} = \mathfrak{S}^{\nu}(y, y_{|\alpha}). \tag{11}$$

3. *Die Koordinaten-Transformation.*

Während zur Herleitung der *Feldgleichungen* bekanntlich nur $\mathfrak{K}$ gebraucht wird, weil dabei die Feldgrößen *nur im Inneren* des Integrationsgebietes variiert werden, muß (3) *auch bei Koordinaten-Transformationen auf dem Rande* gelten. Deshalb dürften wir von $\mathfrak{S}^{\nu}{}_{\nu}$ höchstens das Glied mit a fortlassen, weil nur dieses wie $\mathfrak{G}$ selbst eine *Invariantendichte* ist.

Neben der Variation δ am festen *Weltpunkt* werden wir auch die Variation δ^* bei festen Werten der *Koordinaten* benutzen, weil bei dieser für jede Feldgröße y gilt:

$$\delta^*(y_{,\nu}) = (\delta^* y)_{|\nu} \quad \text{wegen} \quad \delta^* x^{\nu} = 0. \tag{12}$$

Nach (8.8) und (8.13) von Ludwig [*1*] ist dann

$$\delta\, d\overset{4}{x} = \varepsilon\, \xi^{\nu}{}_{|\nu}\, d\overset{4}{x} \quad \text{und} \quad \delta y = \delta^* y + \varepsilon\, y_{|\nu} \xi^{\nu}, \tag{13}$$

und damit lautet (3):

$$\int \{\delta^* \mathfrak{G} + \varepsilon (\xi^{\nu} \mathfrak{G})_{|\nu}\}\, d\overset{4}{x} = 0. \tag{14}$$

Aus (11) bilden wir daher mit (12):

$$\left.\begin{aligned} \delta^* \mathfrak{G} &= \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial y} \delta^* y + \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial y_{,\nu}} \delta^* y_{,\nu} + \left(\frac{\partial \mathfrak{S}^{\nu}}{\partial y} \delta^* y + \frac{\partial \mathfrak{S}^{\nu}}{\partial y_{,\mu}} \delta^* y_{,\mu} \right)_{,\nu} \\ &= \frac{\delta \mathfrak{K}}{\delta y} \delta^* y + \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial y_{,\nu}} + \frac{\partial \mathfrak{S}^{\nu}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}^{\nu}}{\partial y_{,\mu}} \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \right) \delta^* y \right\}_{,\nu}, \\ &\text{wobei } \textit{zu summieren} \text{ ist über } \nu, \mu \text{ und } y = \sigma, g_{\alpha\beta} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und wie üblich gelten soll: $\dfrac{\delta \mathfrak{K}}{\delta y} = \dfrac{\partial \mathfrak{K}}{\partial y} - \left(\dfrac{\partial \mathfrak{K}}{\partial y_{|\nu}} \right)_{\nu}$.

Beachten wir $\delta\sigma = 0$ und $\delta g_{23} = -2\varepsilon\, (g_{24}\, \xi^4{}_3)^{(23)}$, was aus (8.15) von Ludwig [*1*] und der Symmetrie von $g_{\nu\mu}$ folgt, so liefert $(13)^{\mathrm{II}}$:

$$\delta^* \sigma = -\varepsilon\, \sigma_4\, \xi^4 \quad \text{und} \quad \delta^* g_{23} = -\varepsilon (2 g_{24}\, \xi^4{}_3 + g_{23}{}_4\, \xi^4)^{(23)}. \tag{16}$$

Führt man dies in (15) ein, so läßt sich (14) schreiben:

$$\int \{\mathfrak{X}_4\, \xi^4 - (\mathfrak{Y}_4{}^0\, \xi^4 + \mathfrak{Z}_4^{05}\, \xi^4{}_{|5} + \mathfrak{M}_4^{056}\, \xi^4{}_{,56})_0\}\, d\overset{4}{x} = 0 \tag{17}$$

mit den Koeffizienten

$$\mathfrak{X}_4 = 2\mathfrak{K}^2_{4|2} - \mathfrak{K}^{12} g_{12\,4} - \mathfrak{A}\,\sigma_{|4}, \tag{18}$$

$$\mathfrak{Y}_4{}^0 = 2\,\mathfrak{K}^0_4 + \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial g_{23|0}}\, g_{23|4} + \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial \sigma_0}\,\sigma_4 + \mathfrak{S}^0_{,4} - \mathfrak{G}\,\delta^0_4, \tag{19}$$

$$\mathfrak{Z}^{05}_4 = 2 g_{34}\left(\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial g_{35|0}} + \frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{35}}\right) + 2 g_{34|1}\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{35|1}} + g_{13|4}\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{13|5}} + \sigma_{|4}\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial \sigma_{|5}}, \tag{20}$$

$$\mathfrak{M}^{056}_4 = 2 g_{34}\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{35\,6}} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c\,(2\delta^5_4 g^{06} - \delta^0_4 g^{56} - \delta^6_4 g^{05}), \tag{21}$$

wobei gesetzt ist

$$\mathfrak{K}^{12} = \frac{\delta \mathfrak{K}}{\delta g_{12}}, \qquad \mathfrak{A} = \frac{\delta \mathfrak{K}}{\delta \sigma} \tag{22}$$

und (21) mit (9) ausgerechnet wurde.

4. *Die aus der Invarianz folgenden Identitäten.*

Wählt man die ξ^ν in (17) so, daß sie *mit ihren Ableitungen auf dem Rande* des Integrationsgebietes *verschwinden*, dann folgt

$$\mathfrak{X}_\nu = 0. \tag{23}$$

Weil aber die ξ^ν und deren Ableitungen *auch überall auf dem willkürlich festlegbaren Rande* beliebige Werte annehmen dürfen, so muß daneben gelten:

$$\mathfrak{Y}_4{}^2{}_{|2} = 0, \qquad \mathfrak{Y}_4{}^2 + \mathfrak{Z}^{02}_{4\,0} = 0, \tag{24}$$

$$(\mathfrak{Z}^{02}_4 + \mathfrak{M}^{120}_{4|1})^{(20)} = 0, \qquad (\mathfrak{M}^{120}_4)^{(120)} = 0, \tag{25}$$

wobei $^{(20)}$ [schon in (16) benutzt] und $^{(120)}$ die in zwei bzw. allen drei Indizes *symmetrischen* Anteile bezeichnen.

Durch (21) ist nicht nur $(25)^{\mathrm{II}}$ *erfüllt*, sondern $\mathfrak{M}^{056}_4$ bleibt sogar ungeändert bei Vertauschung des vorderen Index mit dem hinteren. Deshalb gilt

$$\mathfrak{M}^{210}_4 = \mathfrak{M}^{012}_4 \quad \text{und} \quad \mathfrak{M}^{012}_4 + \mathfrak{M}^{120}_4 + \mathfrak{M}^{201}_4 = 0; \tag{26}$$

und bilden wir damit

$$(\mathfrak{M}^{102}_4 - \mathfrak{M}^{012}_4)^{(20)} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{M}^{102}_4 + \mathfrak{M}^{120}_4) - \mathfrak{M}^{012}_4 = 3\,(\mathfrak{M}^{120}_4)^{(20)},$$

so läßt sich $(25)^{\mathrm{I}}$ auch ausdrücken in der Form

$$(\mathfrak{U}^{02}_4)^{(02)} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{U}^{02}_4 = \mathfrak{Z}^{02}_4 + \tfrac{1}{3}(\mathfrak{M}^{102}_4 - \mathfrak{M}^{012}_4)_{|1}. \tag{27}$$

Weil dadurch $\mathfrak{U}^{02}_{4\,0} = \mathfrak{Z}^{02}_{4\,0}$ ist, dürfen wir $(24)^{\mathrm{II}}$ schreiben:

$$\mathfrak{Y}_4{}^2 + \mathfrak{U}^{02}_{4|0} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{U}^{02}_4 = \mathfrak{U}^{[02]}_4, \tag{28}$$

wobei die eckigen Klammern die bei $(27)^{\mathrm{I}}$ gefundene Antisymmetrie ausdrücken sollen.

Durch diese Eigenschaft von $\mathfrak{U}_4^{02}$ wird aus (28) sofort ersichtlich, daß für $\mathfrak{Y}_4{}^2$ die *Identität* $(24)^{\mathrm{I}}$ *erfüllt* ist. Obwohl $(24)^{\mathrm{II}}$ nur zeigte, daß $\mathfrak{Y}_4{}^2$ durch Ableitung eines $\mathfrak{Z}_4^{02}$ darstellbar ist, läßt sich also dieses nach (28) durch das *antisymmetrische „Superpotential"* $\mathfrak{U}_4^{02}$ ersetzen, wenn man $(25)^{\mathrm{I}}$ und **beide** Symmetrieeigenschaften (26) des bei (21) berechneten Ausdrucks $\mathfrak{M}_4^{012}$ benutzt. Im Gegensatz zu der von Bergmann und Schiller [3] genannten Begründung ihrer Formel (2.16) genügen also zu dieser Umformung die beiden Identitäten (25) allein noch nicht, sondern daneben muß $(26)^{\mathrm{I}}$ oder eine gleichwertige Beziehung gelten.

Benutzen wir (21) und den aus (9) und (10) mit $(7)^{\mathrm{I}}$ gebildeten Ausdruck (20), so liefert $(27)^{\mathrm{II}}$ nach den *im Anhang* angedeuteten Rechnungen:

$$\mathfrak{U}_4^{02} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c\,(v_4^{02} - v_4^{20}) \quad \text{mit} \quad v_4^{02} = (2c - a)\,\delta_4^0\,\sigma^{|2} + g_{14}\,g^{10|2}, \tag{29}$$

also tatsächlich ein in den oberen Indizes *antisymmetrisches „Superpotential"*.

5. *Die neue Schreibweise der Feldgleichungen.*

Die aus (23) mit (18) folgende Identität soll hier nicht betrachtet werden, weil sie schon von Ludwig [*1*] bei (13.66) aufgestellt wurde [sie bildet die Übertragung der bekannten Identität von Bianchi auf die *erweiterte Gravitations-Theorie*]. Von (28) aber werden wir zu einer manchmal nützlichen Schreibweise der Feldgleichungen gelangen.

Bei Variation der $g_{\nu\mu}$ liefert (1), wenn man $(11)^{\mathrm{I}}$ und $(22)^{\mathrm{I}}$ beachtet:

$$\mathfrak{K}_\alpha^\beta = \varkappa^{1+c}\sqrt{-g}\,T_\alpha^\beta \quad \text{mit} \quad \sqrt{-g}\,T^{\alpha\beta} = -\frac{\delta\mathfrak{L}}{\delta g_{\alpha\beta}}. \tag{30}$$

Andererseits läßt sich (28) mit (19) und $(1)^{\mathrm{II}}$ schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{U}_{\alpha|\nu}^{[\beta\nu]} = \mathfrak{Y}_\alpha{}^\beta = 2\mathfrak{K}_\alpha^\beta + \varkappa^c\sqrt{-g}\,(k_\alpha{}^\beta - G\,\delta_\alpha^\beta) \\ \text{mit}\quad &\varkappa^c\sqrt{-g}\,k_\alpha{}^\beta = g_{\nu\mu|\alpha}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial g_{\nu\mu|\beta}} + \sigma_{|\alpha}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial\sigma_{|\beta}} + \mathfrak{S}^\beta{}_{|\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

für die *Feldgleichung* (30) gibt es daher auch die Darstellung:

$$\mathfrak{U}_{\alpha|\nu}^{[\beta\nu]} = \varkappa^c\sqrt{-g}\,(2\varkappa\,T_\alpha^\beta - G\,\delta_\alpha^\beta + k_\alpha{}^\beta). \tag{32}$$

Diese in (30) mit der Abkürzung $(22)^{\mathrm{I}}$ geschriebene *Tensorgleichung* ist bei 7(5) ausführlich angegeben, ihre *Verjüngung* 7(8) lautet:

$$R + 3c\,\sigma^{|\nu}{}_{||\nu} + (s + 3c^2)\,\sigma^{|\nu}\sigma_{|\nu} = \varkappa T \quad \text{mit} \quad T = T_\nu^\nu. \tag{33}$$

Bei Variation von $\sigma = \ln\varkappa$ liefert (1) die weitere *skalare Feldgleichung* 7(6):

$$cR - s(2\sigma^{|\nu}{}_{||\nu} + c\,\sigma^{|\nu}\sigma_{|\nu}) + 2\varkappa\,b = 0 \quad \text{mit} \quad \sqrt{-g}\,b = \frac{1}{2}\left(1 + c + \frac{\delta}{\delta\sigma}\right)\mathfrak{L},$$

und durch passende Kombination mit (33) erhalten wir daraus für (2):

$$(2s + 3c^2)\,G = (2s + ac)\,\varkappa T + (a - 3c)\,2\varkappa\,b. \tag{34}$$

Setzen wir schließlich:

$$a = 2c - \eta,$$

wobei η ebenso wie a eine völlig *willkürliche Konstante* ist, dann lautet (32) wegen (29) und (34):

$$\boxed{\left\{\varkappa^c \sqrt{-g}\,(v_\alpha^{\beta\nu} - v_\alpha^{\nu\beta})\right\}_\nu = \varkappa^c \sqrt{-g}\,(2\varkappa\, T_\alpha^\beta - G\,\delta_\alpha^\beta + k_\alpha^\beta)} \tag{35}$$

mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} v_\alpha^{\beta\nu} &= \eta\,\delta_\alpha^\beta\,\sigma^{|\nu} + g_{\alpha\mu}\,g^{\beta\mu|\nu} \\ \text{und}\qquad G &= \varkappa\,\frac{(2s + 2c^2 - c\eta)\,T - 2(c+\eta)\,b}{2s + 3c^2}\,. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Dies ist die bei 7(24) behauptete *Schreibweise der Feldgleichungen*, weil k_α^β gemäß $(31)^{\mathrm{II}}$ *verschwindet*, wenn die Felder von der zum **unteren** Index gehörigen Koordinate nicht abhängen:

$$k_\alpha^\beta = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_{|\alpha} = g_{\nu\mu|\alpha} = 0. \tag{37}$$

6. *Diskussion für die ursprüngliche Form der allgemeinen Relativitäts-Theorie.*

Gehen wir über zu dem einfachen *Sonderfall* mit

$$\sigma, \varkappa = \text{const} \quad \text{und} \quad c = 0, \tag{38}$$

so liefern die Gln. (1) bis (8):

$$\mathfrak{G} = \sqrt{-g}\,R = \mathfrak{R} + \mathfrak{S}^\nu{}_{|\nu} \tag{39}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \sqrt{-g}\,g^{\nu\mu}(\Gamma_{\nu\mu}^\varrho\,\Gamma_{\sigma\varrho}^\sigma - \Gamma_{\nu\sigma}^\varrho\,\Gamma_{\mu\varrho}^\sigma) \\ \text{und}\qquad \mathfrak{S}^\nu &= \sqrt{-g}\,(g^{\nu\varrho}\,\Gamma_{\sigma\varrho}^\sigma - g^{\sigma\varrho}\,\Gamma_{\sigma\varrho}^\nu). \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Hiermit folgen bekanntlich aus (1) die *Feldgleichungen*

$$R_\alpha^\beta - \tfrac{1}{2}R\,\delta_\alpha^\beta + \varkappa\,T_\alpha^\beta = 0, \tag{41}$$

also die der *ursprünglichen Theorie* von EINSTEIN. Die Beziehung (35) aber lautet mit (38) und (41) einfach:

$$\mathfrak{U}_{\alpha\gamma}^{\beta\gamma} = \sqrt{-g}\,(k_\alpha^\beta - 2R_\alpha^\beta) \quad \text{mit} \quad \mathfrak{U}_\alpha^{\beta\gamma} = \sqrt{-g}\,g_{\alpha\nu}(g^{\beta\nu\gamma} - g^{\gamma\nu\beta}); \tag{42}$$

und dies läßt sich wegen $(31)^{\mathrm{II}}$ und (41) sowie (30) und (39) auch schreiben:

$$\mathfrak{U}_{\alpha|\gamma}^{\beta\gamma} = 2\varkappa(\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \tilde{\mathfrak{t}}_\alpha^\beta) \quad \text{mit} \quad \mathfrak{T}^{\alpha\beta} = -\frac{\delta\mathfrak{L}}{\delta g_{\alpha\beta}} \tag{43}$$

und

$$2\varkappa\,\tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta = g_{\nu\mu|\alpha}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial g_{\nu\mu\,\beta}} + \mathfrak{S}^\beta{}_{|\alpha} - \mathfrak{G}\,\delta_\alpha^\beta. \tag{44}$$

Wegen der aus (42) ersichtlichen *Antisymmetrie* von $\mathfrak{U}_\alpha^{\beta\gamma}$ ist *hiermit*

$$(\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta)_{\,\beta} = 0;$$

nach EINSTEIN gilt jedoch bekanntlich [*9*] *auch:*

$$(\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \mathfrak{t}_\alpha{}^\beta)_{|\beta} = 0 \quad \text{mit} \quad 2\varkappa\,\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta = g_{\nu\mu|\alpha}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial g_{\nu\mu|\beta}} - \mathfrak{K}\,\delta_\alpha^\beta. \tag{45}$$

Da sich somit die Tensordichte $\mathfrak{T}_\alpha^\beta$ der *Materie* zu einem „divergenzfreien" Ausdruck ergänzen läßt, benutzt man oft $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ zur Definition von *Energie und Impuls des Gravitationsfeldes.* Die hierbei durch die *Unsymmetrie* und die *fehlende Kovarianz* von $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ verursachten Schwierigkeiten wurden bis heute immer wieder von vielen Verfassern [*9*] besprochen und manchmal sogar zum Ansatzpunkt *neuer Theorien* [*10*] gemacht. Hier fanden wir jedoch, daß $\mathfrak{T}_\alpha^\beta$ nicht nur durch das EINSTEINsche $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ zu einem „divergenzfreien" Ausdruck ergänzt wird, sondern *auch durch ein* $\tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta$, für das nach (44) und (45)^{II} mit (39) gilt:

$$2\varkappa(\tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta - \mathfrak{t}_\alpha{}^\beta) = \mathfrak{S}^\beta{}_{|\alpha} - \mathfrak{S}^\nu{}_{|\nu}\,\delta_\alpha^\beta \tag{46}$$

[dieser Ausdruck muß natürlich selbst „divergenzfrei" sein, was sich leicht verifizieren läßt].

Das EINSTEINsche $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ hat zwar den *Vorzug,* daß es formal ebenso aus $\mathfrak{K}$ zu bilden ist, wie man bekanntlich $\mathfrak{T}_\alpha^\beta$ aus der LAGRANGE-Funktion $\mathfrak{L}$ der Materie gewinnen kann [den dortigen Materiefeldern entsprechen hier die $g_{\nu\mu}$]. Dagegen läßt sich $\tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta$ nach (43) *aus dem äußerst einfachen „Superpotential"* (42)^{II} herleiten, während sich EINSTEINs $\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ zwar auch darstellen läßt in der Form

$$\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \mathfrak{t}_\alpha{}^\beta = \mathfrak{A}_{\alpha\,\gamma}^{\beta\,\gamma}, \tag{47}$$

jedoch mit einem viel umständlicheren „Superpotential" $\mathfrak{A}_\alpha^{\beta\gamma}$. Dieses wurde erstmals von FREUD [*4*] aufgestellt und läßt sich wie folgt als *Determinante* schreiben bzw. durch (42)^{II} und (40)^{II} ausdrücken:

$$2\varkappa\,\mathfrak{A}_\alpha^{\beta\gamma} = \sqrt{-g}\begin{vmatrix} g^{\beta\sigma} & g^{\gamma\sigma} & g^{\nu\sigma} \\ g^{\beta\mu} & g^{\gamma\mu} & g^{\nu\mu} \\ \delta_\alpha^\beta & \delta_\alpha^\gamma & \delta_\alpha^\nu \end{vmatrix} g_{\nu\mu\,\sigma} = \mathfrak{U}_\alpha^{\beta\gamma} + \delta_\alpha^\beta\,\mathfrak{S}^\gamma - \delta_\alpha^\gamma\,\mathfrak{S}^\beta. \tag{48}$$

Bei unmittelbarer Anwendung der von BERGMANN und SCHILLER [*3*] bei (2.5) vorgeschriebenen Methode ergibt sich die dortige Gl. (2.11) zunächst mit etwas *einfacheren* Ausdrücken als mit (2.8) und (2.12). Doch ist sie natürlich mit diesen oder noch manchen anderen ebenso richtig, denn es ist ja nur das dortige $L_i{}^{\mu\varrho}$ um

einen *antisymmetrischen*, T_i^{μ} um einen *divergenzfreien* Beitrag zu vermehren und darauf zu achten, daß dabei der Faktor von $\xi^i{}_{,\mu}$ insgesamt nicht geändert wird. Von BERGMANN und SCHILLER [*3*] ist nun die Schreibweise so gewählt, daß nach ZATZKIS und GOLDBERG [*5*] die folgerichtige Auswertung zu (47) mit $(45)^{\mathrm{II}}$ und (48) führt. Die ursprüngliche, etwas *kürzere Schreibweise aber liefert unsere Darstellung* $(43)^{\mathrm{I}}$ mit (44) und dem weitaus einfacheren „Superpotential" $(42)^{\mathrm{II}}$ [dies konnten wir als Sonderfall aus unserer Betrachtung der „erweiterten Gravitationstheorie" folgern, doch läßt es sich mit dem viel *allgemeineren Formalismus* von BERGMANN [*3*] ebenso gut zeigen].

Es soll jedoch **keinesfalls** vorgeschlagen werden, statt des EINSTEINschen $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ das neue $\tilde{\mathfrak{t}}_\alpha{}^\beta$ zur Definition von *Energie und Impuls des Gravitationsfeldes* zu verwenden. Die aufgezeigte *Willkür* sollte vielmehr dazu führen, daß man lieber wie LUDWIG [*1*], JORDAN [*2*] und (mit ausführlicher Begründung) auch EDDINGTON [*11*] gänzlich darauf *verzichtet*, dem Gravitationsfeld Energie und Impuls beizulegen. Die Beziehungen (45) und vor allem (42) werden ihre eigentliche Bedeutung als wirksame *Rechenhilfsmittel* natürlich voll und ganz behalten; einen *physikalischen Sinn* sollte man jedoch *nur dem Materietensor* T_α^β zuschreiben. Wegen seines Transformationscharakters kann dieser keinen Erhaltungssatz im üblichen Sinne erfüllen; statt dessen liefert EINSTEINs Feldgleichung (41) bekanntlich:

$$T_{\alpha\|\nu}^{\nu} = 0 \quad \text{wegen} \quad (R_\alpha^\nu - \tfrac{1}{2} R\,\delta_\alpha^\nu)_{\|\nu} = 0. \tag{49}$$

7. *Diskussion für* JORDANs *erweiterte Gravitationstheorie.*

Der in (17) bis (31) mit $\mathfrak{Y}_\alpha{}^\beta$ bezeichnete Ausdruck (35) erfüllt den „Erhaltungssatz" $\mathfrak{Y}_\alpha{}^\beta{}_\beta = 0$ und unterscheidet sich vom *Materietensor* T_α^β nur um zusätzliche Glieder und Faktoren. Daher könnte man wiederum versucht sein, *Energie und Impuls* unter Hinzunahme von Beiträgen des erweiterten Gravitationsfeldes durch $\mathfrak{Y}_\alpha{}^\beta$ zu erklären. Noch deutlicher als bei konstanter Gravitationszahl $\varkappa$ erkennt man aber hier, daß dies *kaum von physikalischer Bedeutung* sein kann. Denn einmal könnte man das durch Ableitung des Faktors $\varkappa^c$ oder sogar eines $\varkappa^\gamma$ mit $\gamma \neq c$ auf der linken Seite von (35) entstehende Glied nach rechts bringen, ferner beiderseits noch irgendwelche „divergenzfreien" Glieder anfügen; und schließlich steht nach (36) auf beiden Seiten von (35) das völlig willkürliche η als Parameter.

Gerade der letztgenannte Bereich möglicher Schreibweisen macht, wie wir bei 7 (33) sahen, die Darstellung (35) für manche Probleme so wertvoll. Denn dadurch lassen sich die *Raumintegrale* über eine ganze Schar von Kombinationen der *Materiefeldgrößen* T_α^β, T, b berechnen als *Oberflächenintegrale* über solche Größen, die nur von den Funktionen $\varkappa$ und $g_{\nu\mu}$ des erweiterten *Gravitationsfeldes* abhängen. Im allgemeinen müßte man dabei mit Hilfe der Feldgleichungen versuchen, auch das bei $(31)^{\mathrm{II}}$ definierte $k_\alpha{}^\beta$ durch T_α^β und b auszudrücken. Wegen (37) ergibt sich jedoch eine besonders *einfache Umformung*, wenn die Felder von einer der Koordinaten x^α *unabhängig* sind.

Was wir aber hinsichtlich der *physikalischen* Bedeutung schon für die ursprüngliche Form der EINSTEINschen Theorie mit konstanter Gravitationszahl $\varkappa$ fanden, *gilt erst* recht für JORDANs erweiterte Gravitationstheorie. Denn wie soeben festgestellt, gibt es hier noch *weit mehr verschiedene Möglichkeiten*, ein $\mathfrak{t}_\alpha{}^\beta$ mit $(\mathfrak{T}_\alpha^\beta + \mathfrak{t}_\alpha{}^\beta)_{|\beta} = 0$ zu definieren.

Der nach BERGMANN [*3*] hergeleiteten Formel (35) wollen wir deshalb *keineswegs* eine tiefere *physikalische Bedeutung* beimessen, während ihre große Nützlichkeit als *Rechenhilfsmittel* aus 7(24) bis 7(33) zu erkennen war. Der physikalisch wichtige *Materietensor* T_α^β aber erfüllt in der erweiterten Gravitationstheorie auch nicht den kovarianten „Erhaltungssatz" (49)^{I}, sondern das „*Änderungs-Gesetz*":

$$T_{\alpha\,|\,|\nu}^{\nu} + (1+c)\,\sigma_{|\nu}\,T_\alpha^\nu + \sigma_{|\alpha}\,b = 0. \tag{50}$$

Dessen Herleitung und seine Folgerungen für die *Kosmologie* sind unter anderem in [*8*] erläutert. Am einfachsten läßt es sich unmittelbar aus den Feldgleichungen 7(5) und 7(6) gewinnen mit Hilfe der *gewöhnlichen Form* (49)^{II} der kontrahierten BIANCHI-Identität; von LUDWIG [*1*] wurde es bei (13.68) durch Invarianzbetrachtungen des *Materiefeldes* gefunden, und auch mit der bei (23) mit (18) „erweiterten" Identität von BIANCHI folgt es aus den Feldgleichungen.

Herrn Professor LUDWIG danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an diesen von ihm angeregten Untersuchungen, die mir durch die großzügige finanzielle Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht wurden. Herrn Dipl.-Physiker J. PETZOLD danke ich für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Anhang.

Andeutung des Beweisganges für (29).

Aus (9) bilden wir

$$\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{23.1}} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c\,(g^{10}\,g^{23} - \tfrac{1}{2}\,g^{12}\,g^{03} - \tfrac{1}{2}\,g^{13}\,g^{02})$$

und

$$2g_{34}\,\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{32}} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c \Big\{ a\,(\delta_4^2\,\sigma^{|0} - \delta_4^0\,\sigma^{|2} - g^{02}\,\sigma_{|4}) + \\ + \left(g^{32} + 2\,\frac{\partial}{\partial g_{32}}\right)(g^{01}\,g^{65} - g^{16}\,g^{05})\,g_{65|1} \Big\},$$

also

$$\left.\begin{aligned} 2g_{34}\,\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{32}} + 2g_{34|1}\,\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{32\,1}} + g_{13|4}\,\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial g_{13\,2}} + \sigma_{|4}\,\frac{\partial \mathfrak{S}^0}{\partial \sigma_{.2}} \\ = \sqrt{-g}\,\varkappa^c\,\{a\,(\delta_4^2\,\sigma^{|0} - \delta_4^0\,\sigma^{|2}) + a_4^{02\ 651}\,g_{65|1}\} \\ \text{mit} \\ a_4^{20\ 651} = \delta_4^2\,(g^{01}\,g^{65} - g^{06}\,g^{15}) + \delta_4^0\,(g^{15}\,g^{26} - g^{12}\,g^{65}). \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Aus (10) und (21) ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial g_{23\,0}} = \sqrt{-g}\,\varkappa^c \left\{ \frac{\partial k}{\partial g_{23|0}} + \frac{c}{2}\,(g^{02}\,\sigma^{|3} + g^{03}\,\sigma^{|2} - 2g^{23}\,\sigma^{|0}) \right\}$$

und

$$\tfrac{1}{3}\left(\mathfrak{M}_4^{102}-\mathfrak{M}_4^{012}\right)_{,1}=\sqrt{-g}\,\varkappa^c\left(\tfrac{1}{2}\,g^{65}\,g_{65\,1}+c\,\sigma_{|1}+\frac{\partial}{\partial x^1}\right)\left(\delta_4^0\,g^{12}-\delta_4^1\,g^{02}\right),$$

also

$$\left.\begin{aligned}&2g_{34}\frac{\partial\mathfrak{K}}{\partial g_{320}}+\tfrac{1}{3}\left(\mathfrak{M}_4^{102}-\mathfrak{M}_4^{012}\right)_{|1}\\&\qquad=\sqrt{-g}\,\varkappa^c\left\{2c\left(\delta_4^0\,\sigma^{|2}-\delta_4^2\,\sigma^{|0}\right)+b_4^{02\ 651}\,g_{65|1}+2g_{34}\frac{\partial k}{\partial g_{23|0}}\right\}\\&\text{mit}\\&\qquad b_4^{02\ 651}=\delta_4^0\left(\tfrac{1}{2}g^{12}\,g^{65}-g^{15}\,g^{26}\right)+\delta_4^1\left(g^{05}\,g^{26}-\tfrac{1}{2}\,g^{02}\,g^{65}\right).\end{aligned}\right\}\qquad(52)$$

Aus $(7)^{\mathrm{I}}$ erhalten wir:

$$\begin{aligned}k&=\tfrac{1}{2}\,\Gamma_{14}^5\left\{g^{14}\,g^{23}\,g_{23|5}-g^{13}\,g^{42}\left(g_{23|5}+g_{25|3}-g_{35|2}\right)\right\}\\&=\tfrac{1}{4}\,g^{06}\left(g^{23}\,g^{15}-g^{13}\,g^{25}\right)\left(g_{61|5}+g_{65|1}-g_{15|6}\right)g_{23|0}=\tfrac{1}{4}\,k^{230\ 615}\,g_{23|0}\,g_{65'1}\end{aligned}$$

mit

$$k^{230\ 651}=g^{06}\left(2g^{23}\,g^{51}-g^{53}\,g^{21}-g^{13}\,g^{25}\right)+g^{01}\left(g^{63}\,g^{25}-g^{23}\,g^{65}\right),$$

also

$$\left.\begin{aligned}&2g_{34}\frac{\partial k}{\partial g_{23|0}}=k_4^{02\ 651}\,g_{65|1}\\&\text{mit}\\&\qquad k_4^{02\ 651}=\tfrac{1}{2}\,\delta_4^0\,g^{12}\,g^{65}+\delta_4^1\left(\tfrac{1}{2}\,g^{02}\,g^{65}-g^{05}\,g^{26}\right)+\\&\qquad\qquad+\delta_4^2\left(g^{06}\,g^{15}-g^{01}\,g^{65}\right)+\delta_4^5\left(g^{26}\,g^{01}-g^{06}\,g^{12}\right).\end{aligned}\right\}\qquad(53)$$

Setzen wir (51) und (52) mit (53) in (27) mit (20) ein, so ergibt sich:

$$\mathfrak{U}_4^{02}=\sqrt{-g}\,\varkappa^c\left\{(2c-a)\left(\delta_4^0\,\sigma^{|2}-\delta_4^2\,\sigma^{|0}\right)+\delta_4^5\left(g^{26}\,g^{01}-g^{06}\,g^{21}\right)g_{65|1}\right\},$$

und hierin läßt sich das letzte Glied schreiben:

$$-g^{06}\,g^{21}\,g_{64|1}=g^{21}\,g_{64}\,g^{06}{}_{|1}=g_{64}\,\dot{g}^{60|2},$$

womit (29) bewiesen ist.

Literatur.

[1] LUDWIG, GÜNTHER: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — [2] JORDAN, PASCUAL: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955. — [3] BERGMANN, PETER and R. SCHILLER: Phys. Rev. **89**, 4 (1953). — [4] FREUD, PH. VON: Ann. of Math. **40**, 417 (1939). — [5] ZATZKIS, H.: Phys. Rev. **81**, 1023 (1951). — GOLDBERG, J.: Phys. Rev. **89**, 263 (1953). — [6] JUST, K.: Z. Physik **140**, 485 (1955). — [7] JUST: Z. Physik **140**, 524 (1955). — [8] JUST: Z. Physik **140**, 648; **141**, 592 (1955). — [9] SCHRÖDINGER, E.: Space-Time Structure, S. 102. Cambridge 1950. — LAUE, M. v.: Die Relativitätstheorie, Bd. 2, S. 108. Braunschweig 1953 und andere Lehrbücher. — [10] ROSEN, N.: Phys. Rev. **57**, 147 (1940). — KOHLER, M.: Z. Physik **131**, 571 (1952); **134**, 286, 306 (1953). — PAPAPETROU: Z. Physik **139**, 518 (1954). — SCHERRER, W.: Z. Physik **138**, 16 (1954). — GUPTA, S. N.: Phys. Rev. **96**, 1683 (1955). — SZERKERES: Phys. Rev. **97**, 212 (1955). — [11] EDDINGTON, A. S.: Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, S. 197. Berlin: Springer 1925.

Dr. K. JUST, Berlin, Institut für Theoretische Physik der Freien Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 503—510 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg.

Zur Begründung der THOMAS-FERMIschen statistischen Theorie.

Von

W. R. THEIS.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 2. Mai 1955.)

Im Anschluß an eine Arbeit von DIRAC [*1*] werden für den Grundzustand eines Fermionensystems in einem äußeren Potentialfeld die vollständigen exakten Gleichungen im Phasenraum angegeben, die Ausgangspunkt für eine Verbesserung der THOMAS-FERMIschen Theorie sein sollten. Für den Fall des linearen harmonischen Oszillators wird die exakte Lösung dieser Gleichungen mit dem THOMAS-FERMIschen Ansatz verglichen.

§ 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit hat PLASKETT [*2*] eine Begründung und Erweiterung der eindimensionalen THOMAS-FERMI-Gleichung ohne Wechselwirkung vorgeschlagen. Die neue Gleichung für die Teilchendichte bestimmt diese nicht eindeutig, worauf BALLINGER und MARCH [*3*] hingewiesen haben. Bisher ist es auch nicht gelungen, im Rahmen des neuen Ansatzes einen Energieausdruck aufzustellen.

v. WEIZSÄCKER [*4*] hat schon 1935 eine Erweiterung des statistischen kinetischen Energieausdruckes angegeben, der zu einer der PLASKETTschen sehr ähnlichen Differentialgleichung führt. Bei der statistischen Behandlung der Nukleonen im Atomkern wird diese Korrektur fast immer berücksichtigt, besonders zur Abschätzung von Oberflächeneffekten, wozu sie auch ursprünglich hergeleitet wurde. Eine befriedigende Begründung der Korrektur ist jedoch nicht bekannt. Für die Elektronenhülle des Rubidium-Ions (Rb^{+}), für die ein Vergleich mit genaueren Rechnungen möglich war, liefert sie nach SOKOLOV (1938) [*5*] zwar einen sehr günstigen Verlauf der Elektronendichte, jedoch eine um 20% zu hohe Energie. GOMBÁS [*6*] hat 1953 durch eine Modifikation der Korrektur gute Resultate für die Hülle erhalten. BERG und WILETS [*7*] haben kürzlich diese Korrektur am dreidimensionalen isotropen harmonischen Oszillator und an der eindimensionalen Potentialstufe numerisch untersucht. Danach kann man gute Übereinstimmung mit der wellenmechanischen Rechnung erzielen, wenn man den Koeffizienten des Korrekturgliedes passend reduziert. Für den Oszillator ergibt sich ein Reduktionsfaktor 1/8, für die unendlich hohe Potentialstufe ein Reduktionsfaktor nahezu 1. Für den linearen Oszillator dagegen stimmen die

statistischen Energiewerte ohne jede Korrektur mit den exakten überein [8].

Bei dieser Sachlage erscheint es angebracht, die *exakten* Gleichungen für die Behandlung im Phasenraum anzugeben und die exakte Lösung mit dem statistischen Ansatz zu vergleichen. Von einer Wechselwirkung der Teilchen untereinander soll dabei abgesehen werden, weil die oben erwähnten Korrekturen von einer solchen unabhängig sind.

§ 2. Die exakten Gleichungen im Phasenraum.

Das Folgende schließt sich eng an die Arbeit DIRACs aus dem Jahre 1930 [1] zur Einführung des Austausches in die statistische Theorie an. Um das Wesentliche besser hervortreten zu lassen, soll das Problem eindimensional formuliert werden; eine Übertragung auf den dreidimensionalen Fall bedarf keiner neuen Gesichtspunkte. Aus demselben Grunde soll auch vom Spin abgesehen werden; bei Besetzung aller Spinzustände zu vorgegebener Ortseigenfunktion macht die Einführung des Spins keinerlei Schwierigkeiten im Gegensatz zu der Darstellung in der Monographie von CORSON [9].

Es werde ein System von N-Fermionen der Masse m in einem Potentialfeld $V(q)$ betrachtet. Sein Verhalten kann vollständig durch seine Dichtematrix $\underline{\varrho}$ beschrieben werden [10], [11]:

$$\langle q' \,|\underline{\varrho}|\, q''\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \psi_n(q', t)\, \psi_n^*(q'', t); \quad \langle n\,|\underline{\varrho}|\, m\rangle = \begin{cases} \delta_{nm} & \text{für} \quad n < N \\ 0 & \text{für} \quad n \geqq N, \end{cases} \tag{1}$$

wobei die Funktionen $\psi_n(q', t)$ ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem bilden und der SCHRÖDINGER-Gleichung mit

$$H = p^2/2m + V(q) \tag{2}$$

genügen.

Die spezielle Form (1) der Dichtematrix besagt, daß N Zustände mit je einem Teilchen besetzt sind. Der Erwartungswert irgendeiner Observablen A läßt sich mit (1) sehr einfach schreiben:

$$\mathrm{Erw}(A) = \sum_{0}^{N-1} \langle n\,|\underline{A}|\, n\rangle = \sum_{n,m=0}^{\infty} \langle n\,|\underline{\varrho}|\, m\rangle \langle m\,|\underline{A}|\, n\rangle \equiv \mathrm{Sp}\,(\underline{\varrho}\,\underline{A}). \tag{3}$$

Die Matrix $\underline{\varrho}$ besitzt folgende Eigenschaften:

$$\underline{\varrho}^+ = \underline{\varrho} \qquad \text{(Hermitezität)} \tag{4}$$

$$\underline{\varrho}^2 = \underline{\varrho} \qquad \text{(Eigenwerte 0 und 1: PAULI-Prinzip)} \tag{5}$$

$$Sp\,\underline{\varrho} \equiv \int \langle q'\,|\underline{\varrho}|\, q'\rangle\, dq' = N \qquad \text{(Normierung)}\,^* \tag{6}$$

$$i\hbar \frac{\partial \underline{\varrho}}{\partial t} = \underline{H}\,\underline{\varrho} - \underline{\varrho}\,\underline{H} \equiv [\underline{H}, \underline{\varrho}]_- \qquad \text{(Bewegungsgleichung)}. \tag{7}$$

* Alle Integrale sind von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken, wenn nicht anders vermerkt.

Für *stationäre* Probleme gilt:

$$\underline{H}\,\underline{\varrho} - \underline{\varrho}\,\underline{H} = 0, \tag{8}$$

woraus im nichtentarteten Fall $\underline{\varrho} = Fu.\ (\underline{H})$ folgt.

Im *Grundzustand* des Systems ist die Energie minimal:

$$\left.\begin{aligned} Sp\,(\underline{\varrho}\,\underline{H}) &= \text{Erwartungswert der Energie} \\ &= \text{Minimum bezüglich } \underline{\varrho} \text{ unter den Nebenbedingungen} \\ &\quad (4),\ (5) \text{ und } (6). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dabei ist (8) eine Folge des Minimumproblems (9), so daß der Grundzustand allein durch (9) bestimmt ist.

Diese Gleichungen für die Dichtematrix sollen nun in den Phasenraum umgeschrieben werden. Dabei soll die Analogie zur klassischen Physik möglichst eng sein. Eine solche Umschreibung liegt schon der DIRACschen Arbeit zugrunde und wurde später im Rahmen anderer Fragestellungen genauer formuliert ([*12*] bis [*15*]):

Jedem Operator $\underline{A}$ wird umkehrbar eindeutig eine Phasenraumfunktion A_{Ph} der reellen Zahlvariablen p, q zugeordnet nach der Vorschrift:

$$\left.\begin{aligned} & A_{Ph}(p, q) \equiv \int \langle q - q'/2\,|\underline{A}|\,q + q'/2\rangle\, e^{i p q'/\hbar}\, dq', \\ \text{woraus} \quad & \\ & \langle q_1\,|\underline{A}|\,q_2\rangle = \frac{1}{h}\int A_{Ph}\left(p, \frac{q_1 + q_2}{2}\right) e^{-i p (q_2 - q_1)/\hbar}\, dp \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

folgt; dabei bedeutet $\langle q_1\,|\underline{A}\,|\,q_2\rangle$ ein Matrixelement in der Ortsdarstellung. Geht man zur Impulsdarstellung $\langle p_1|\underline{A}\,|\,p_2\rangle$ über, so erhält man das äquivalente Paar:

$$\left.\begin{aligned} A_{Ph}(p, q) &= \int \langle p - p'/2\,|\underline{A}|\,p + p'/2\rangle\, e^{-i q p'/\hbar}\, dp' \\ \langle p_1\,|\underline{A}|\,p_2\rangle &= \frac{1}{h}\int A_{Ph}\left(\frac{p_1 + p_2}{2}, q\right) e^{i q (p_2 - p_1)/\hbar}\, dq. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Einige Eigenschaften dieser Zuordnung, die man (10) und (11) entnimmt, zeigen deutlich ihren korrespondenzmäßigen Charakter. In der Schreibweise $\underline{A} \leftrightarrow A_{Ph}$ gilt:

$$\text{Einheitsoperator} \leftrightarrow 1 \tag{12}$$

$$f(\underline{q}) \leftrightarrow f(q); \qquad g(\underline{p}) \leftrightarrow g(p) \tag{13}$$

$$\alpha\underline{A} + \beta\,\underline{B} \leftrightarrow \alpha A_{Ph} + \beta\, B_{Ph}; \qquad \alpha, \beta = \text{komplexe Zahlen.} \tag{14}$$

$$\left.\begin{aligned} \underline{A}^{+} \quad & \leftrightarrow \quad A^{*}_{Ph} \\ \text{(hermitesch adjungiert)} \quad & \text{(konjugiert komplex)} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$\underline{A}\cdot\underline{B} \leftrightarrow e^{-i\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial p_A \partial q_B} - \frac{\partial^2}{\partial p_B \partial q_A}\right)} A_{Ph}(p, q)\, B_{Ph}(p, q), \tag{16}$$

wo $\frac{\partial}{\partial p_A}$ die partielle Abteilung nach p in A_{Ph} bedeutet*.

$$\left.\begin{aligned}[\underline{A}, \underline{B}]_- &\equiv \underline{A}\,\underline{B} - \underline{B}\,\underline{A} \leftrightarrow \\ &\leftrightarrow \frac{2}{i}\left[\sin\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial p_A\,\partial q_B} - \frac{\partial^2}{\partial p_B\,\partial q_A}\right)\right] A_{Ph}(p, q)\, B_{Ph}(p, q) \\ &= \frac{\hbar}{i}\,(\text{POISSON-Klammer von } A_{Ph}, B_{Ph}) + \hbar^3 \cdots + \cdots\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

$$\langle q\,|\underline{A}|\,q\rangle = \frac{1}{h}\int A_{Ph}(p, q)\,dp; \qquad \langle p\,|\underline{A}|\,p\rangle = \frac{1}{h}\int A_{Ph}(p, q)\,dq \tag{18}$$

$$Sp\,(\underline{A}\,\underline{B}) = \frac{1}{h}\int A_{Ph}(p, q)\, B_{Ph}(p, q)\,dp\,dq. \tag{19}$$

Definiert man nun als *Verteilungsfunktion im Phasenraum*

$$f(p, q) = \frac{1}{h}\,\varrho_{Ph}(p, q); \qquad \int f(p, q)\,dp\,dq = N, \tag{20}$$

so läßt sich der Erwartungswert irgendeiner Observablen A gemäß (3) und (19) aus $f(p, q)$ berechnen:

$$\text{Erw}\,(A) = \int f(p, q)\, A_{Ph}(p, q)\,dp\,dq. \tag{21}$$

Mit (10) und (20) lassen sich die Gln. (4) bis (6) und (9) für die Dichtematrix im Grundzustand in den Phasenraum umschreiben:

$$f(p, q) = \text{reell} \tag{4'}$$

$$h\left\{\left[\cos\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial p_1\,\partial q_2} - \frac{\partial^2}{\partial p_2\,\partial q_1}\right)\right] f(p_1, q_1)\, f(p_2, q_2)\right\}_{\substack{p_1 = p_2 = p \\ q_1 = q_2 = q}} = f(p, q) \tag{5'}$$

$$\int f(p, q)\,dp\,dq = N \tag{6'}$$

$$\left.\begin{aligned}\int f(p, q)\cdot H_{Ph}(p, q)\,dp\,dq = \text{Minimum unter den Nebenbedingungen} \\ (4') \text{ bis } (6'),\end{aligned}\right\} \tag{9'}$$

wobei nach (2), (13) und (14) $H_{Ph}(p, q) = p^2/2m + V(q)$.

Das Minimumproblem (9′) mit den Nebenbedingungen (4′) bis (6′) stellt eine vollständige und exakte Phasenraumbeschreibung des Grundzustandes des Fermionensystems dar. Die Analogie zur klassischen Theorie ist sehr weitgehend; allerdings kann die Verteilungsfunktion $f(p, q)$ negativ sein. Gl. (5′) wie auch (5) hat kein klassisches Analogon, denn sie bringt die Gültigkeit des PAULI-Prinzips für die Fermionen zum Ausdruck.

Es ist der Zweck dieser Zeilen, die Gln. (4′) bis (6′) und (9′) zur Diskussion zu stellen als ein exaktes Fundament der THOMAS-FERMIschen

* Diese Zuordnung beweist man zweckmäßig über die FOURIER-Transformierten von A_{Ph}, B_{Ph}; unmittelbar erhält man:

$$\underline{B}\cdot\underline{A} \leftrightarrow \frac{4}{h^2}\int A_{Ph}(p', q')\, B_{Ph}(p'', q'')\, e^{2i/\hbar[p'(q-q'') - p''(q-q') + p(q''-q')]}\,dp'\,dp''\,dq'\,dq''.$$

Theorie, von dem aus eventuelle Verbesserungen dieser Theorie auszugehen haben.

§ 3. *Übergang zur* THOMAS-FERMI*schen Theorie.*

Die einzige Schwierigkeit des Minimumproblems (9′) liegt in der Nebenbedingung (5′). Entwickelt man darin den cosinus in eine Reihe (formale Entwicklung nach $\hbar^2$) und behält nur das erste Glied bei, so erhält man

$$h f^2(p, q) = f(p, q) \tag{5''}$$

und damit

$$f(p, q) = 1/h \quad \text{oder} \quad 0, \tag{22}$$

wodurch auch (4′) erfüllt ist.

(9′), (22) und (6′) ergeben die Gleichungen der THOMAS-FERMIschen Theorie:

$$f(p, q) = \begin{cases} 1/h & \text{für} \quad H(p, q) \leq H_0 \\ 0 & \text{sonst}; \end{cases} \qquad \int f(p, q)\, dp\, dq = N. \tag{23}$$

Sie unterscheiden sich von den exakten Gleichungen allein durch den Übergang von (5′) zu (5″). An der Sprungstelle $H = H_0$ wird Gl. (5′) von (23) aufs gröbste verletzt. Eine Verbesserung der THOMAS-FERMIschen Theorie müßte daher den Sprung bei H_0 zu glätten suchen, was eine von Null verschiedene Verteilungsfunktion im Gebiet $H(p, q) > H_0$ zur Folge hätte, wie dies bei v. WEIZSÄCKER [*4*] und PLASKETT [*2*] der Fall ist (siehe [*7*]). Wegen der speziellen Gestalt (2) der HAMILTON-Funktion kann man mit (5″) und (9′) auch zunächst die p-Abhängigkeit allgemein angeben

$$f(p, q) = \begin{cases} 1/h & \text{für} \quad p \leq P(q) \\ 0 & \text{sonst}, \end{cases} \tag{24}$$

wo $P(q)$ eine noch zu bestimmende Funktion von q.

Das ist gerade DIRACs „plausible Annahme für den Grundzustand" [*1*]. Zur Bestimmung der Funktion $P(q)$ verwendet DIRAC nicht Gl. (9′), sondern verlangt als Bedingung für die Stationarität das Verschwinden der POISSON-Klammer von H und f. Schreibt man Gl. (8) unter Verwendung von (17) in den Phasenraum um:

$$\frac{2h}{i}\left[\sin\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial p_H \partial q_f} - \frac{\partial^2}{\partial p_f \partial q_H}\right)\right] H_{P_h}(p, q)\, f(p, q) = 0, \tag{8'}$$

so erkennt man, daß DIRACs Forderung mit einer Entwicklung des sinus in (8′) identisch ist, bei der nur das erste Glied beibehalten wird:

$$\frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} = 0, \tag{8''}$$

woraus mit (24) die statistischen Gln. (23) folgen.

In zwei Fällen ist die Lösung von (5″) zugleich eine Lösung von (5′):

1. $V(q) = \text{const}$.

In diesem Fall lauten die Eigenfunktionen des Dichteoperators (1), wenn man von der Zeitabhängigkeit absieht:

$$\psi_{p'} = \frac{1}{h^{\frac{1}{2}}} e^{i p' q/\hbar}, \tag{25}$$

die Dichtematrix für den Grundzustand also

$$\langle q' | \underline{\varrho} | q'' \rangle = \int_{-P}^{+P} dp' \frac{1}{h} e^{i p' (q' - q'')/\hbar}, \tag{26}$$

woraus nach (10) und (20)

$$\left.\begin{aligned} f(p, q) &= \frac{1}{h^2} \int_{-P}^{+P} dp' \int dq' \, e^{-i q' (p' - p)/\hbar} \\ &= \frac{1}{h} \int_{-P}^{+P} \delta(p - p') \, dp' = \begin{cases} 1/h & \text{für } |p| \leq P \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

folgt.

$f(p, q)$ hängt nicht von q ab, daher fallen die höheren Glieder der Entwicklung in (5′) weg, so daß (5″) resultiert. Die Teilchenzahl $N = \int f(p, q) \, dp \, dq = \frac{2P}{h} \int dq$ ist unendlich.

Auf der Übereinstimmung von (5′) mit (5″) in dem Sonderfall ebener Wellen beruht die Tatsache, daß man die statistischen Gleichungen auch nach der sog. Zellenmethode von Lenz erhält [*16*], [*17*]. Es wird dabei zunächst $V = \text{const}$ gesetzt, also mit ebenen Wellen gerechnet, woraus (27) folgt. Nachträglich wird dann der Maximalimpuls P als vom Ort abhängig betrachtet und die Energie minimal gemacht. Wegen (27) entspricht dieses Verfahren gerade dem Übergang von (5′) zu (5″).

2. Besetzung aller Zustände bei beliebigem $V(q)$.

Wenn alle Zustände besetzt sind, so gilt wegen der Vollständigkeitsrelation

$$\langle q' | \underline{\varrho} | q'' \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(q') \, \psi_n^*(q'') = \delta(q' - q''), \tag{28}$$

was wegen (12) und (20) zu

$$f(p, q) = \text{const} = 1/h \tag{29}$$

führt und den Fortfall der höheren Glieder der Entwicklung in (5′) bewirkt. Die Teilchenzahl $N = \int f(p, q) \, dp \, dq = \frac{1}{h} \int dp \, dq$ ist hier von höherer Ordnung unendlich als im Fall *1*.

Meist wird die THOMAS-FERMIsche Theorie ausgehend vom Grenzfall großer Teilchenzahlen in Gebieten praktisch konstanten Potentials betrachtet. Sie liefert aber auch in solchen Anwendungen brauchbare Ergebnisse, bei denen sich nur wenige Teilchen in einem veränderlichen Potential befinden. Um diese Frage an dem Ausgangspostulat (5″) zu untersuchen, soll abschließend die exakte Lösung $f(p, q)$ für den linearen harmonischen Oszillator angegeben und mit dem Ansatz $f(p, q) = 1/h$ oder 0 verglichen werden.

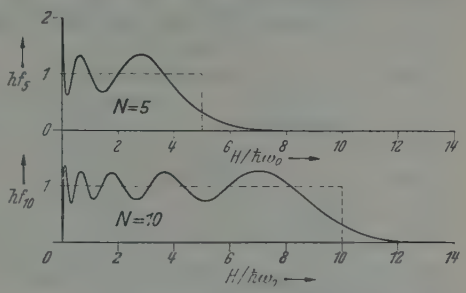


Fig. 1. Verteilungsfunktion des linearen harmonischen Oszillators [Gl. (30)] für die Teilchenzahlen $N=5$ und $N=10$. ——— Exakt [Gl. (31)]; --------- THOMAS-FERMI-Näherung [Gl. (32)].

Die HAMILTON-Funktion des Oszillators lautet:

$$H = p^2/2m + m\,\omega_0^2\, q^2/2 \qquad (30)$$

mit den Eigenfunktionen

$$\psi_n(\xi) = (-1)^n\, \alpha^{\frac{1}{2}} \left(2^n\, n!\, \sqrt{\pi}\right)^{-\frac{1}{2}} H_n(\xi)\, e^{-\xi^2/2},$$

wo $H_n(\xi) = n$-tes Hermite-Polynom, $\xi = \alpha q$ und $\alpha^2 = \frac{m\omega_0}{\hbar}$.

Aus (10) und (20) erhält man damit

$$\left.\begin{aligned} f_{\text{exakt}}(p, q) &= \frac{2}{h} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2^n\, n!\, \sqrt{\pi}} \int e^{-\xi^2-\zeta^2} H_n(\xi-\zeta)\, H_n(\xi+\zeta)\, e^{2ip\zeta/\alpha\hbar}\, d\zeta \\ &= \frac{2}{h}\, e^{-2H(p,q)/\hbar\omega_0} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^n\, L_n(4H(p, q)/\hbar\omega_0), \end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

wo $L_n(x) = n$-tes LAGUERRE-Polynom [*18*].

Daß $f(p, q)$ nur von H abhängt, hat seine Ursache in der einfachen Form des Potentials V: Enthält die HAMILTON-Funktion keine höheren als zweite Potenzen von p und q, so geht (8′) in (8″) über, so daß $f = \text{const}$ auf Linien $H = \text{const}$.

Die THOMAS-FERMIsche Theorie liefert für den Oszillator nach (23):

$$f_{\text{näh}} = \begin{cases} 1/h & \text{für} \quad H(p, q) \leq N\hbar\omega_0 \\ 0 & \text{sonst}. \end{cases} \qquad (32)$$

In Fig. 1 sind die beiden Funktionen für $N = 5$ und $N = 10$ aufgetragen. Selbst für diese kleinen Teilchenzahlen liefert der genäherte Ansatz den groben Verlauf der exakten Funktion.

Herrn Dipl.-Phys. K. HELMERS möchte ich herzlich danken für viele anregende Diskussionen.

Literatur.

[*1*] DIRAC, P. A. M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930). — [*2*] PLASKETT, J. S.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **66**, 178 (1953). — [*3*] BALLINGER, R. A., and N. H. MARCH: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **67**, 378 (1954). — [*4*] WEIZSÄCKER, C. F. v.: Z. Physik **96**, 431 (1955). — [*5*] SOKOLOV, N.: J. of Exper. Theor. Phys. **8**, 365 (1938). — [*6*] GOMB s, P.: Acta physica Hung. **3**, 127 (1953). — [*7*] BERG, R., and L. WILETS: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **68**, 229 (1955). — [*8*] THEIS, W. R.: Z. Physik **140**, 1 (1955). — [*9*] CORSON, E. M.: Perturbation Methods in the Quantum Mechanics of n-Electron Systems. New York: Hafner 1950. — [*10*] NEUMANN, J. v.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, S. 168. Berlin: Springer 1932. — [*11*] DIRAC, P. A. M.: Principles of Quantum Mechanics, 3. Aufl., S. 132—136. Oxford: Clarendon 1948. — [*12*] WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 244. 1931. — [*13*] WIGNER, E. P.: Phys. Rev. **40**, 749 (1932). — [*14*] MOYAL, J. E.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **45**, 99 (1949). — [*15*] TAKABAYASI, T.: Progr. theor. Phys. **11**, 341 (1954). — [*16*] LENZ, W.: Z. Physik **77**, 713 (1932). — [*17*] JENSEN, H.: Z. Physik **89**, 713 (1934). — [*18*] ERDÉLY (Editor): Tables of the Integraltransforms, Bd. II, S. 292 (30). New York: McGraw Hill 1954. Siehe auch [*15*].

Dr. W. THEIS, Zürich, Institut für Theoretische Physik der ETH.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 511—517 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg.

Einheitliche statistische Behandlung der Valenzelektronen in Metallen.

Von

W. R. Theis.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 2. Mai 1955.)

Durch getrennte statistische Behandlung von Valenz- und Rumpfelektronen unter Beibehaltung des üblichen statistischen Energieausdrucks wird die bei hohen Drucken bekannte Druck-Dichte-Beziehung des Aluminiums bis zum Druck Null ausgedehnt. Dabei braucht der Bahndrehimpuls der Valenzelektronen im freien Atom nicht explizit berücksichtigt zu werden. Das Verfahren ist für alle Metalle anwendbar, deren geringste Elektronendichte ein Vielfaches derjenigen der Alkalimetalle beträgt.

§ 1. Einleitung und Beschreibung des Verfahrens.

Die Behandlung der Metalle nach der statistischen Theorie von Thomas-Fermi ist von zwei Richtungen aus erfolgt.

Für das Gebiet sehr hoher Drucke ($p > 1/10\, e^2/a_0^5 \sim 3 \cdot 10^{13}$ dyn/cm^2) * haben Jensen [*1*] und Metropolis und Teller [*2*] (unter Benutzung einer Arbeit von Slater und Krutter [*3*]) die Druck-Dichte-Beziehung am absoluten Nullpunkt der Temperatur auf Grund der Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung (TFD) ermittelt. In diesem Druckbereich sind die Voraussetzungen der Theorie gut erfüllt; das Verhalten der Metalle in diesem Bereich ist sogar eines der sinnvollsten Anwendungsgebiete der statistischen Theorie überhaupt.

Für das Gebiet verschwindender Drucke, nahe der Gleichgewichtslage, hat Gombás [*4*] die strukturunempfindlichen Daten der Alkali- und Erdalkalimetalle in erstaunlich guter Übereinstimmung mit der Erfahrung ermittelt, indem er die Valenzelektronen von den übrigen getrennt behandelte. Für das Aluminium, dessen Valenzelektronen im freien Atom nicht nur radialsymmetrische Eigenfunktionen besitzen, hat Gáspár [*5*] die Behandlung von Gombás verfeinert, indem er den Bahndrehimpuls der Valenzelektronen explizit berücksichtigte.

Zwischen diesen beiden Druckbereichen klafft noch eine Lücke, für die bisher keine Rechnungen vorliegen, die aber z. B. für die Frage der chemischen Zusammensetzung der Planeten wünschenswert sind, zumal diese Lücke in naher Zukunft experimentell kaum zu schließen sein wird.

* a_0 = Bohrscher Wasserstoffradius; e = Elektronenladung.

Daß die gewöhnliche TFD-Gleichung bei niedrigen Drucken ihre Gültigkeit verliert, liegt an dem Schalenaufbau der Atomhüllen, der seinen klarsten Ausdruck in dem bekannten Verlauf der Atomvolumina als Funktion der Ordnungszahl findet, von der statistischen Theorie aber nicht erfaßt wird. Der Schalenaufbau macht sich hauptsächlich darin bemerkbar, daß in dem betrachteten Druckbereich die Elektronen der abgeschlossenen Edelgaskonfiguration, die sog. Rumpfelektronen, von Volumänderungen kaum beeinflußt werden. Denn die Rumpfdichten im Metall benachbarter Atome überlappen sich praktisch nicht und die Rückwirkung der Valenzelektronen auf die Edelgaskonfiguration dürfte klein und zudem wenig druckabhängig sein.

Diese Unabhängigkeit der Rumpfelektronen von kleinen Volumänderungen kann man dadurch in Rechnung stellen, daß man für die Elektronen der Edelgaskonfiguration ihre wellenmechanische Dichte im freien Atom ansetzt.

Im folgenden soll die Frage untersucht werden, ob die Einführung der Dichte dieser starren Edelgaskonfiguration des freien Atoms in den formal *unveränderten* statistischen Energieausdruck schon ausreicht, den Mangel der TFD-Gleichung für kleine Drucke zu beheben. Wesentlich ist dabei, ob die Energie als Funktion des Atomvolumens ein Minimum in der Gegend des experimentellen Gleichgewichtsvolumens aufweist, d.h. ob nach diesem Verfahren metallische Bindung eintritt.

Es ist also in den statistischen Energieausdruck als Elektronendichte die Summe der wellenmechanischen Rumpfdichte ϱ des freien Atoms und der Dickte ν der Valenzelektronen einzusetzen und die Energie bezüglich ν zum Minimum zu machen. Würde man beliebige Variationen $\delta\nu$ zulassen, dann würde sich als Gesamtelektronendichte $\varrho+\nu$ wieder die Lösung der TFD-Gleichung ergeben, man hätte also nichts gewonnen; die Vorgabe von ϱ hätte gar keinen Einfluß, weil die Dichte der Valenzelektronen sich dieser Vorgabe anpaßt; dabei kann es zu dem sinnlosen Ergebnis kommen, daß ν negativ wird. Man hat also neben der Einführung der wellenmechanischen Dichte der Rumpfelektronen die Dichte der Valenzelektronen zumindest positiv zu machen, d.h. man darf nur eine eingeschränkte Schar von Dichtefunktionen ν bei der Variation zulassen. Man wird dabei diese Schar den wellenmechanischen Dichten der Valenzelektronen im freien Atom und, wenn möglich, im Metall anpassen. Durch diese Einschränkung der Dichteschar wird der Druck $p=-dE/dv$ im Übergangsgebiet gegenüber TFD verringert, weil die Energie im Sinne des Ritz-Verfahrens steigt, und zwar mit wachsendem Druck weniger stark wegen der Gültigkeit der TFD-Gleichung für hohe Drucke.

Diese Überlegungen sollten auch für Metalle gelten, deren Valenzelektronen im freien Atom nicht nur radialsymmetrische s-Funktionen

besitzen, und sind daher geeignet, die Valenzelektronen aller Metalle einheitlich zu behandeln. Zur Prüfung wurde das einfachste Metall dieser Art, Aluminium, gewählt.

§ 2. Die Druck-Dichte-Beziehung des Aluminiums.

Bei der statistischen Behandlung der Metalle kann das Viel-Atomproblem zum kugelsymmetrischen Ein-Atomproblem vereinfacht werden. Begrenzt man nämlich nach WIGNER und SEITZ [6] ein Atom durch die Symmetrieebenen zu seinen Nachbaratomen, dann kann das so entstehende Polyeder in guter Näherung durch eine volumgleiche Elementarkugel vom Radius R ersetzt werden, auf die von außen keine elektrostatischen Kräfte wirken.

Die statistische Energie einer Elementarkugel ist gegeben durch

$$E = \int\limits_{\substack{\text{Kugel vom}\\ \text{Radius } R}} \{\varkappa_k n^{\frac{5}{3}} - \varkappa_a n^{\frac{4}{3}} - \mathrm{Korr}(n) + (V_K + \tfrac{1}{2} V_n) \cdot e \cdot n\} \, d^3\mathfrak{r}, \tag{1}$$

wo $n = n(r)$ = Elektronendichte, R = Radius der Elementarkugel,

$$\varkappa_k = 2{,}871\, e^2 a_0, \qquad \varkappa_a = 0{,}7386\, e^2$$

und

$$\mathrm{Korr}(n) = -\frac{e^2}{a_0} 0{,}1519 \cdot n \cdot \frac{1}{5} \left\{ \ln\left(1 + \frac{4}{\lambda}\right) - \frac{2}{1 + 2\lambda} \right\};$$

$$\lambda^{-1} = 4{,}862 \cdot n^{\frac{1}{3}} a_0 \ \text{(siehe [7])},$$

ferner

$$V_K = -\frac{Ze}{r}, \qquad V_n = \int\limits_{\text{Kugel }(R)} \frac{e \cdot n(r')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \, d^3\mathfrak{r}', \quad Z = \text{Ordnungszahl}.$$

Wird nun die Gesamtdichte n aufgeteilt in Rumpf- und Valenzelektronendichte

$$n = \varrho + \nu, \qquad V_n = V_\varrho + V_\nu$$

$$V_n \cdot n = (V_\varrho + V_\nu)(\varrho + \nu) = V_\varrho \cdot \varrho + \underbrace{V_\varrho \cdot \nu + V_\nu \cdot \varrho}_{2 V_\varrho \cdot \nu} + V_\nu \cdot \nu,$$

dann folgt in dem Druckgebiet, für das $\varrho(R)$ praktisch Null:

$$\left.\begin{aligned} E = E_{\text{Rumpf}} + \int\limits_{\text{Kugel }(R)} \{\varkappa_k [(\varrho + \nu)^{\frac{5}{3}} - \varrho^{\frac{5}{3}}] - \varkappa_a [(\varrho + \nu)^{\frac{4}{3}} - \varrho^{\frac{4}{3}}] - \\ - [\mathrm{Korr}(\varrho + \nu) - \mathrm{Korr}(\varrho)] + (V_K + V_\varrho + \tfrac{1}{2} V_\nu) e \cdot \nu\} \, d^3\mathfrak{r}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo E_{Rumpf} = statistische Energie, gebildet für die Dichte ϱ und die Ordnungszahl Z, also Energie des freien Rumpf-Ions (voraussetzungsgemäß unabhängig vom Volumen) und $|E - E_{\text{Rumpf}}| = |\text{Ionisierungsenergie}| + |\text{Bindungsenergie}|$.

Gl. (2) stellt den Energieausdruck dar, aus dem ν zu bestimmen ist.

Beim Aluminium kann die Ermittlung der Valenzelektronendichte ν in erster Näherung umgangen werden. Die Messungen der Elektronendichte im metallischen Aluminium [8] zeigen, daß die Dichte in großen Bereichen der Elementarkugel praktisch den Wert besitzt, der bei einer konstanten Verteilung von drei Elektronen resultieren würde. Man kann daher, um einen Überblick zu bekommen, die Dichte näherungsweise

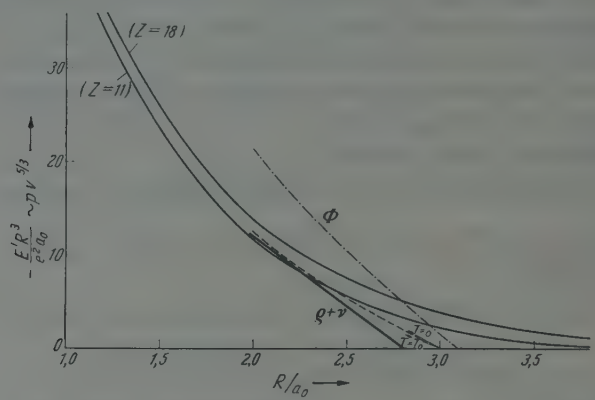


Fig. 1. Druck-Dichte-Diagramm des Aluminiums ($Z=13$). $\varrho+\nu$: Gl. (3). ($Z=18$) und ($Z=11$): TFD (s. Text). Φ: nach Gombás. – – – – Graphische Interpolation zwischen TFD für hohe Drucke und den experimentellen Daten in der Gleichgewichtslage $R=3{,}0\,a_0$.

konstant setzen. Für ϱ ist die wellenmechanische Rumpfdichte des freien Atoms einzusetzen [9].

Mit $\nu = \text{const} = \dfrac{3}{4\pi/3\, R^3}$ läßt sich der Druck als Funktion des Radius, d.h. des Volumens, leicht berechnen:

$$\left.\begin{aligned} p = \frac{-1}{4\pi R^2}\frac{dE}{dR} = -\int\limits_0^R \Big\{ \frac{5}{3}\varkappa_k(\varrho+\nu)^{\frac{2}{3}} - \frac{4}{3}\varkappa_a(\varrho+\nu)^{\frac{1}{3}} - \Big(\frac{d\,\mathrm{Korr}}{d\,\varrho}\Big)_{\varrho+\nu} - \\ - V_\varrho\cdot e\Big\} r^2\, dr\, \frac{d\nu}{dR}\,\frac{1}{R^2} - \frac{8{,}1}{4\pi}\frac{e^2}{R^4} - \{\varkappa_k\nu^{\frac{2}{3}} - \varkappa_a\nu^{\frac{1}{3}} - \mathrm{Korr}(\nu)\}_{r=R}\,. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Das Ergebnis ist in Fig. 1 als ausgezogene Kurve $\varrho+\nu$ dargestellt. Es ist nicht wie üblich Druck gegen Dichte doppeltlogarithmisch aufgetragen, weil dann die Tangenten an die Kurven sich gerade in dem hier betrachteten Druckbereich stark ändern würden. Einen wesentlich günstigeren Verlauf erzielt man, wenn $p\cdot v^{\frac{5}{3}}\left(v = \frac{4\pi}{3}\cdot R^3\right)$, d. h. bis auf einen Zahlfaktor $-R^3\dfrac{dE}{dR}$ gegen den Elementarkugelradius R aufgetragen wird.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse nach TFD eingetragen, die für $R \lesssim 2a_0$ gültig sein sollten, da sich in diesem Bereich die Rumpfdichten

benachbarter Atome merklich überdecken. Weil die numerische Lösung der TFD-Gleichung für $Z = 13$ nicht vorliegt, sind die numerischen Werte für $Z = 11$ und $Z = 18$ verwendet [2]; in der analytisch angebbaren Z-Abhängigkeit ist allerdings $Z = 13$ gesetzt. Die beiden so ermittelten Kurven sind mit ($Z = 11$) und ($Z = 18$) bezeichnet. Die genaue Lösung der TFD-Gleichung für $Z = 13$ liegt zwischen ihnen. Die beiden Pfeile beim experimentellen Gleichgewichtsradius $R = 3{,}0\,a_0$ geben die experimentelle Kompressibilität bei $T_0 = 303°$ K und die auf $T = 0$ °K linear extrapolierte [5]. Die wahre Kompressibilität für $T = 0$ °K liegt zwischen den beiden. Man erkennt, daß bei den hier gewählten Größen für Abszisse und Ordinate gut interpoliert werden kann zwischen den experimentellen Daten und den theoretischen Ergebnissen für sehr hohe Drucke ($R \lesssim 2\,a_0$). Die mit $\varrho + v$ beschriftete Kurve gibt die aus (3) durch numerische Integration gewonnenen Resultate wieder. Wie schon betont, muß der Druck bei Aufteilung der Dichte in $\varrho + v$ gegenüber TFD fallen. Dadurch wird der Gleichgewichtsabstand kleiner als bei TFD. Er ergibt sich zu $2{,}8\,a_0$ im Vergleich mit dem experimentellen Wert $3{,}0\,a_0$ [5] und demjenigen nach TFD $4{,}2\,a_0$ [10]. Für hohe Drucke liegt die hier berechnete Kurve $\varrho + v$ zwischen den beiden TFD-Kurven, zeigt also das richtige Verhalten. Die Energie im Gleichgewichtsabstand $E - E_{\text{Rumpf}}$ beträgt $2{,}18\,e^2/a_0$ gegenüber dem experimentellen Wert $2{,}05\,e^2/a_0$ [11].

Die Aufteilung der Elektronen in Valenz- und Rumpfelektronen bei Vorgabe der Dichte der Rumpfelektronen unter Beibehaltung des statistischen Energieausdrucks führt also beim Aluminium zu brauchbaren Ergebnissen. Durch Variation der Valenzelektronendichte würde offenbar der Gleichgewichtsabstand noch mehr an den experinentellen heranrücken. Es ist zu hoffen, daß man auch bei anderen Metallen, besonders bei denjenigen, die wegen der großen Zahl ihrer Valenzelektronen wellenmechanisch nur mit sehr großem Aufwand zu behandeln sind, mit diesem Verfahren ebenfalls brauchbare Ergebnisse erzielt.

Für das metallische Eisen mit 8 Valenzelektronen wurden bereits vorläufige Rechnungen durchgeführt mit einem Variationsansatz für die örtlich veränderliche Valenzelektronendichte. Es ergab sich ein Minimum der Energie in der Gegend des experimentellen Gleichgewichtsabstandes, d. h. metallische Bindung.

§ 3. *Vergleich mit anderen Arbeiten.*

GÁSPÁR [5] hat auf Grund statistischer Betrachtungen die Energie des metallischen Aluminiums in unmittelbarer Umgebung der Gleichgewichtslage berechnet. Er verwendet dabei die statistische Theorie mit Einteilung nach Nebenquantenzahlen, wobei die Winkelabhängigkeit der Eigenfunktionen der Valenzelektronen bekannt sein muß. Ein Ansatz, bei dem zwei Elektronen der Bahndrehimpuls $l = 0$ und einem der Bahndrehimpuls $l = 1$ (wie im freien Atom) gegeben wird, liefert

einen viel zu kleinen Gleichgewichtsabstand. GÁSPÁR setzt für die Valenzelektronen ebene Wellen an und bestimmt aus der Entwicklung nach Kugelfunktionen die Anteile der einzelnen Bahndrehimpulse. Unter Vereinfachung des Austauschgliedes erhält er den Gleichgewichtsradius $3{,}08\,a_0$.* Nun stimmt aber die statistische Bahndrehimpulsverteilung einer konstanten Dichte innerhalb einer Kugel näherungsweise mit der Bahndrehimpulsverteilung ebener Wellen überein**, so daß man dann auch mit der gewöhnlichen statistischen Theorie rechnen kann, die nicht nach Bahndrehimpulsen sortiert. Das hat den Vorteil einer rein statistischen Behandlung, bei der sich die Dichte aus einem statistischen Variationsverfahren bestimmen läßt, also nicht konstant gesetzt zu werden braucht.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß ANTONČIK [*13*] das Aluminium berechnet hat, indem er zwei *s*- und ein *p*-Valenzelektron und die statistische kinetische Energie in neuer Weise angesetzt hat. Gleichgewichtsabstand und Energie stimmen sehr gut mit der Erfahrung überein. Nach der Theorie der Metallelektronen hat man allerdings derart scharfe Bahndrehimpulse der Metallelektronen nicht zu erwarten.

Für die *Alkali*- und *Erdalkali*metalle hat GOMBÁS [*4*] die statistische Theorie so verfeinert, daß sie zu ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung führt. Er behandelt die Valenzelektronen im Felde des Rumpfes, wobei die Angabe eines Potentials wesentlich ist, das die Besetzung derjenigen Zustände durch die Valenzelektronen verhindert, die bereits von den Rumpfelektronen besetzt sind. Dieses Potential lautet

$$\Phi = \tfrac{5}{3}\varkappa_k \varrho^{\frac{2}{3}}, \qquad \text{wo } \varrho = \text{Rumpfdichte.}$$

Der Energieausdruck ergibt sich damit (unter Absehen von Austausch und Korrelation) zu

$$E = \int\limits_{\text{Kugel }(R)} \{\varkappa_k \nu^{\frac{5}{3}} + (V_K + V_\varrho + \tfrac{1}{2} V_\nu)\, e\nu + \tfrac{5}{3}\varkappa_k \varrho^{\frac{2}{3}} \nu\} d^3\mathfrak{r}.$$

Er stimmt mit $E - E_{\text{Rumpf}}$ [Gl. (2)] überein bis auf die Ersetzung von $(\varrho+\nu)^{\frac{5}{3}} - \varrho^{\frac{5}{3}}$ durch $\frac{5}{3}\,\varrho^{\frac{2}{3}} \cdot \nu + \nu^{\frac{5}{3}}$. GOMBÁS modifiziert also neben der Einführung der wellenmechanischen Rumpfdichte auch den statistischen Energieausdruck. Die Druck-Dichte-Beziehung für Aluminium mit diesem Potential Φ ist in Fig. 1 eingetragen und durch Φ gekennzeichnet. Man erkennt, daß das GOMBÁSsche Potential zu ungünstigen Resultaten führt. Überschlagsrechnungen mit (3) für Kalium zeigten, daß (3) keine

* Läßt man die Näherung in W_A bei GÁSPÁR fallen, so ändert dies den Druck weit mehr als die dort vorgenommene Korrektur an $W_C + E_C$, so daß die Genauigkeit der Rechnung wohl überschätzt ist.

** Mit wachsendem Kugelradius wird die Übereinstimmung beliebig gut (siehe auch [*12*]).

so gute Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert wie die GOMBÁSsche Rechnung. Das ist zunächst erstaunlich. Man muß sich aber dabei vor Augen halten, daß die Dichte der Valenzelektronen im Kalium *kleiner* ist als die Randdichte des statistischen Atoms nach JENSEN [*15*], daß daher eine rein theoretische Begründung der statistischen Behandlung des Kaliums sehr schwierig ist im Hinblick auf den Austauscheffekt bei so kleinen Dichten. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den anderen Alkalimetallen vor; bei den Erdalkalimetallen ist die Diskussion dadurch erschwert, daß bisher nur Rechnungen mit konstanter Dichte der Valenzelektronen vorliegen und die wahre Dichte größere Abweichungen von einer konstanten Verteilung zeigen dürfte. Beim Aluminium treten die Schwierigkeiten zu geringer Dichte nicht auf, da dort die Dichte der Valenzelektronen im Gleichgewichtszustand etwa 13mal so groß ist wie beim Kalium.

Für die Einführung in den Problemkreis der statistischen Theorie und besonders auch für die Themenstellung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor LENZ meinen ganz besonderen Dank sagen.

Literatur.

[*1*] JENSEN, H.: Z. Physik **111**, 373 (1938). — [*2*] FEYNMAN, R. P., N. METROPOLIS and E. TELLER: Phys. Rev. **75** (1949). — [*3*] SLATER, J. C., and H. M. KRUTTER: Phys. Rev. **47**, 559 (1935). — [*4*] GOMB s, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 310 ff. Wien: Springer 1949. — [*5*] G sp r, R.: Acta physica Hung. **2**, 31 (1952). — [*6*] WIGNER, E. P., and F. SEITZ: Phys. Rev. **43**, 804 (1933). — [*7*] MACKE, E.: Z. Naturforsch. **5a**, 203 (1950). — [*8*] BRILL, R., C. HERMANN u. CL. PETERS: Naturwiss. **32**, 33 (1944). — BENSCH, H., H. WITTE u. E. WÖLFEL: Z. phys. Chem, N.F. **4**, 65 (1955). — [*9*] HARTREE, D. R.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 96 (1935). — [*10*] THOMAS, L. H.: J. Chem. Phys. **22**, 1758 (1954). — [*11*] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, S. 211. Berlin: Springer 1950. — [*12*] THEIS, W. R.: Z. Physik **140**, 1 (1955). — [*13*] ANTONČÍK, E.: Czechoslovak. J. Phys. **2**, 31 (1952). — [*14*] JENSEN, H.: Z. Physik **93**, 232 (1935).

Dr. W. THEIS, Zürich, Institut für Theoretische Physik der ETH.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 518—543 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg.

Berechnung der Struktur des aufgelockerten Moleküls aus dem Minimum der Energie*.

Von

KURT ARTMANN.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 11. Mai 1955.)

Die früher [*1*] entwickelte Theorie des Zentralatoms wird zu einer Theorie des gesamten Moleküls ausgebaut, indem diejenigen Richtungen der Außenatome aufgesucht werden, für welche die Energie des Moleküls ihren *tiefsten* Wert besitzt. In den Fällen, in denen das Zentralatom Valenzelektronen in *s*- und *p*-Zuständen besitzt, sind dies diejenigen Richtungen, in denen die (vieldimensionale) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen des Zentralatoms ihren *größten* Wert annimmt. — Die Verwendung *ungestörter* Eigenfunktionen des Zentralatoms kommt auf die HEITLER-RUMERsche Näherung [*2*] hinaus. Im Gegensatz zu HEITLER-RUMER ergibt sich in dieser Arbeit die gewinkelte Valenz und zwar deshalb, weil hier die (sonst üblicherweise gestrichenen) *vierfachen Austauschintegrale* zwischen dem Zentralatom und den Außenatomen mitberücksichtigt werden.

§ 1. Problemstellung.

Kürzlich hatte der Verfasser [*3*] gezeigt, daß sich die Gestalt mehratomiger Moleküle auf *elementarem* Wege nicht ohne ernsthafte Einwände auf Grund der bisherigen SLATER-PAULINGschen Theorie [*4*] verstehen läßt. Ferner wurde in [*3*] behauptet, daß sich eine einwandfreie elementare Theorie der gewinkelten Valenz nur dann entwickeln läßt, wenn man auf die Beschreibung der Verhältnisse im *wirklichen* Molekül verzichtet und statt dessen einen einfach übersehbaren *idealen* Fall behandelt, nämlich den des *aufgelockerten Moleküls*. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, diese Behauptung zu beweisen.

Im aufgelockerten Molekül denkt man sich die Kernabstände durch Wirkung einer äußeren Kraft auf etwa den doppelten Wert der wirklichen Kernabstände vergrößert. Im Gegensatz zum SLATER-PAULINGschen Näherungsstandpunkt der lokalisierten Valenz [*4*] sind dann die zwischenatomaren Austauschintegrale klein gegen die inneratomaren, so daß praktisch mit den *ungestörten Eigenfunktionen des Zentralatoms* (ZA) gerechnet werden darf. Oder anders ausgedrückt: Beim Aufbau der

* Die hauptsächlichen Ergebnisse wurden vorgetragen auf dem Symposium über Quantentheorie der Moleküle in Stockholm am 21. März 1955.

Moleküleigenfunktion wird nur *ein einziger Term des mehrwertigen ZA* berücksichtigt, nämlich der mit der *niedrigsten* Energie. Den Elementen, Be, B, C und ihren Homologen, die im Molekülverband eine um zwei höhere Wertigkeit besitzen als im Grundzustand, schreiben wir hierbei die *Elektronenkonfiguration mit der höheren Wertigkeit* zu. Beispielsweise denkt man sich C im ^5S-Zustand.

Das Ergebnis einer solchen Betrachtung stellt dann zwar nicht die Bindung der Außenatome (AA) am ZA selbst, sondern die *Tendenz zur Bindung bei großen Kernabständen* dar. Die Tatsache, daß die nach diesem Näherungsstandpunkt errechnete Molekülstruktur in allen bisher durchgerechneten Fällen mit der Erfahrung übereinstimmt, ist nicht zufällig, sondern läßt sich von einem allgemeineren Standpunkt, bei dem *mehrere* Terme des ZA berücksichtigt werden, durchaus verstehen. Dies soll in einer späteren Arbeit gezeigt werden.

Nach [*1*] läßt sich die Struktur des aufgelockerten Moleküls in sehr einfacher, allerdings etwas heuristischer Weise bereits allein aus der HEISENBERG-SLATER-*Determinante des ZA* ablesen. Es möge $\mathfrak{r}_i = \mathfrak{r}_i^0 \cdot r_i$ ($|\mathfrak{r}_i^0| = 1$) der Ortsvektor des i-ten Valenzelektrons des ZA bedeuten, ferner $g(r_i)$, $f(r_i)$ die (vom ZA abklingenden und auf $1/4\pi$ normierten) Radialteile der s- und p-Funktionen des ZA; schließlich sei $\mathfrak{c}^0$ ein mit dem Atomkern festverbundener (von den $\mathfrak{r}_i$ unabhängiger) Achsenvektor. In den Fällen, in denen das ZA Valenzelektronen in s- und p-Zuständen besitzt, ist die HEISENBERG-SLATER-Determinante Z_{ijk} des ZA auf Grund von [*1*] nochmals in Tabelle 1 angegeben*. (Die Faktoren $\sqrt{\frac{3}{2}}$, $\sqrt{\frac{9}{8}}$, $\sqrt{\frac{9}{2}}$ stehen aus Normierungsgründen.)

Beispielsweise hat hiernach die *vieldimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen des N-Atoms* Z_{123}^2 bei fest gedachten Kernabständen r_i ihren *größten Wert*, wenn der Ausdruck $(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])^2$ seinen *größten* Wert besitzt, d.h. falls die drei Elektronenrichtungen $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$, $\mathfrak{r}_3^0$ aufeinander senkrecht stehen. In [*1*] wurde nun behauptet, daß sich die AA an ein solches ZA in denjenigen Richtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$ anlagern, in denen Z_{123}^2 *maximalen Wert* besitzt, also im Falle des NH_3-Moleküls in Richtungen $\mathfrak{u}^0 \perp \mathfrak{v}^0 \perp \mathfrak{w}^0$. Das ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man die (tatsächlich vorliegende zusätzliche) schwache gegenseitige Abstoßung der H-Atome untereinander vernachlässigt.

In dieser Arbeit soll diese anschauliche Theorie, die sich zunächst nur auf das ZA bezog, zu einer Theorie des gesamten aufgelockerten Moleküls ausgebaut werden, indem aus der Eigenfunktion des ZA zunächst die Eigenfunktion des gesamten aufgelockerten Moleküls

* Vgl. auch den zu den Formeln (a, 1) (a, 2) des mathematischen Anhangs gehörigen Text.

Tabelle 1. *Die* HEISENBERG-SLATER-*Determinante des ZA.*

1	2	3	4
Elektronenkonfiguration des ZA	Elemente	Z_{ijk}	$\tilde{Z}_{ijk}$
sp	Be, Mg, Ca, Ba, Hg	$\sqrt{\frac{3}{2}}\{g(r_1)f(r_2)(\mathfrak{c}^0\mathfrak{r}_2^0) - g(r_2)f(r_1)(\mathfrak{c}^0\mathfrak{r}_1^0)\}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}(\mathfrak{c}^0, \mathfrak{r}_2^0 - \mathfrak{r}_1^0)$
sp^2	B, Al, Ga, In	$\sqrt{\frac{3}{2}} f(r_1)f(r_2)f(r_3)\left\{\frac{g(r_1)}{f(r_1)}(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0]) + \frac{g(r_2)}{f(r_2)}(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_3^0\mathfrak{r}_1^0]) + \frac{g(r_3)}{f(r_3)}(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])\right\}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\{(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0]) + (\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_3^0\mathfrak{r}_1^0]) + (\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])\}$
sp^3	C, Si, Ge, Sn, Pb	$\sqrt{\frac{9}{8}} f(r_1)f(r_2)f(r_3)f(r_4)\left\{\frac{g(r_1)}{f(r_1)}(\mathfrak{r}_2^0[\mathfrak{r}_3^0\mathfrak{r}_4^0]) - \frac{g(r_2)}{f(r_2)}(\mathfrak{r}_3^0[\mathfrak{r}_4^0\mathfrak{r}_1^0]) + \frac{g(r_3)}{f(r_3)}(\mathfrak{r}_4^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0]) - \frac{g(r_4)}{f(r_4)}(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])\right\}$	$\sqrt{\frac{9}{8}}\{(\mathfrak{r}_2^0[\mathfrak{r}_3^0\mathfrak{r}_4^0]) - (\mathfrak{r}_3^0[\mathfrak{r}_4^0\mathfrak{r}_1^0]) + (\mathfrak{r}_4^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0]) - (\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])\}$
p^3	N, P, As, Sb, Bi	$\sqrt{\frac{9}{2}} f(r_1)f(r_2)f(r_3)(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])$	$\sqrt{\frac{9}{2}}(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])$
p^2	O, S, Se, Te	$\sqrt{\frac{9}{2}} f(r_1)f(r_2)(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])$	$\sqrt{\frac{9}{2}}(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{r}_1^0\mathfrak{r}_2^0])$

hergeleitet und hieraus mittels des HAMILTON-Operators die Energie des aufgelockerten Moleküls bei *beliebiger* Lage der AA berechnet wird. Die AA lagern sich in denjenigen Richtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$ an das ZA an, in denen die Molekülenergie ihren *tiefsten* Wert besitzt. Das *wesentliche Ergebnis dieser Arbeit* besagt, daß diese Atomrichtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$ mit den Richtungen $\mathfrak{r}_1^0$, $\mathfrak{r}_2^0$, $\mathfrak{r}_3^0$ übereinstimmen, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Z^2 der Valenzelektronen des ZA ihren größten Wert besitzt. Hiermit wäre die in [*1*] aufgestellte Behauptung bewiesen.

Unser Näherungsstandpunkt des aufgelockerten Moleküls ist identisch mit dem der Theorie von HEITLER-RUMER [*2*]. Das bedeutet, daß unsere Moleküleigenfunktion (2.6) (bis auf noch zu diskutierende rein äußerliche Unterschiede in der Bezeichnungsweise) identisch mit der HEITLER-RUMERschen ist. Daß unsere Theorie im Gegensatz zu HEITLER-RUMER die gewinkelte Valenz liefert, liegt allein daran, daß wir über die ursprünglichen HEITLER-RUMERschen Überlegungen hinaus bei der Energieberechnung auch *vierfache Austauschintegrale zwischen dem ZA und den AA mitberücksichtigen.* Im allgemeinen ist es zwar üblich, die vierfachen Austauschintegrale wegen ihrer Kleinheit gegenüber den

zweifachen fortzulassen. In einer Theorie der gewinkelten Valenz kommt es jedoch in der Hauptsache auf denjenigen Anteil der Austauschintegrale an, der von den *Winkeln* Θ zwischen zwei verschiedenen AA abhängt. Wenn sich nun im aufgelockerten Molekül die zweifachen Austauschintegrale als winkelunabhängig erweisen, so müssen dann im Rahmen einer Theorie der gewinkelten Valenz konsequenterweise die *vierfachen, winkelabhängigen* Austauschintegrale mitberücksichtigt werden.

§ 2. Die Eigenfunktion des aufgelockerten Moleküls.

Da die Eigenfunktion Ψ des aufgelockerten Moleküls bereits von HEITLER-RUMER [2] angegeben wurde, so brauchte man eigentlich nur durch Einsetzen dieses HEITLER-RUMERschen Ψ in den allgemeinen Energieausdruck

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, d\tau}{\int \Psi^2 \, d\tau} \qquad (2.1)$$

die Molekülenergie E als Funktion der Richtungen $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ der AA zu berechnen und zwar über HEITLER und RUMER hinaus mit Berücksichtigung *vierfacher* Austauschintegrale zwischen dem ZA und den AA. In (2.1) bedeutet $\underline{H}$ den üblichen HAMILTON-Operator, der sich additiv aus der kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt. Aber dieser prinzipiell sehr einfache, aber rein formale Weg würde keine Einsicht in die physikalischen Verhältnisse bei der gewinkelten Valenz erbringen. Aus diesem Grunde wählen wir einen anderen Weg, der zwar rein mathematisch jenem Verfahren völlig äquivalent ist, der jedoch im Gegensatz hierzu verdeutlicht, *warum* die Molekülenergie E in sehr ähnlicher Weise von den Atomrichtungen $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ abhängt wie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Z^2 der Valenzelektronen des ZA von den Elektronenrichtungen $\mathfrak{r}_i^0$.

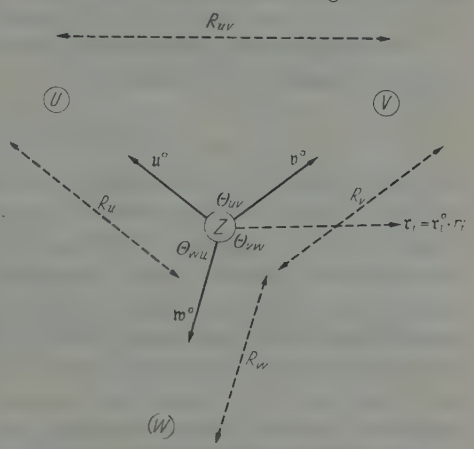


Fig. 1. Bezeichnungen beim Molekül mit drei Außenatomen U, V, W.

Dies geschieht vor allem dadurch, daß wir abweichend von [2] die Moleküleigenfunktion Ψ *ohne Verwendung von Spinfunktionen* darstellen. Das ist erlaubt, weil bei der in der Quantenchemie stets vorausgesetzten reinen LS-Kopplung der HAMILTON-Operator $\underline{H}$ die Spinkoordinaten nicht enthält.

Wir betrachten hier stets Moleküle, deren n-wertiges ZA von n einwertigen AA $U, V, W, \ldots$ umgeben ist (Fig. 1). Deren zugehörige

(normierten) Eigenfunktionen $u, v, w, \ldots$ klingen vom Kern des betreffenden AA aus exponentiell ab. Die Tatsache, daß eine dieser Eigenfunktionen vom Elektron i besetzt ist, kennzeichnen wir durch einen unteren Index i, beispielsweise u_3. Dann liegt ein $2n$-Elektronenproblem vor. Wir beschränken uns genau wie [2] auf Moleküle mit dem Gesamtspin $S^2 = 0$. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit darf dann angenommen werden, daß die Elektronen $1, 2, \ldots, n$ aufwärts, die Elektronen $n+1, n+2, \ldots, 2n$ abwärts gerichteten Spin besitzen. Um stets konkrete Formeln vor Augen zu haben, werden wir alle Formeln oft nur für den Fall $n = 3$ explizit hinschreiben, weil die Verallgemeinerung auf die Fälle $n \neq 3$ ganz evident ist.

Dem Näherungsstandpunkt des aufgelockerten Moleküls entspricht es, die Moleküleigenfunktion Ψ als Summe der Produkte der *ungestörten Atomeigenfunktionen* darzustellen:

$$\Psi = Z_{123} u_4 v_5 w_6 + \cdots \tag{2.2}$$

$+ \cdots$ bedeutet die Hinzufügung von Gliedern, die aus dem einen hingeschriebenen Glied durch Vertauschung der Elektronenindizes hervorgegangen sind. Zufolge des mathematischen Anhangs sind die Koeffizienten ganze Zahlen mit der Eigenschaft, daß (2.2) bei Vertauschung zweier spingleicher Elektronen das Vorzeichen wechselt (PAULI-Prinzip). Nun lassen sich alle diejenigen Terme der Summe (2.2), bei denen irgend drei Elektronen am ZA fest gedacht sind, und die sich nur durch Vertauschung der Elektronenindizes zwischen den verschiedenen AA unterscheiden, in Form der sog. *Determinante des Außensystems*

$$A_{ijk} = \begin{vmatrix} u_i & v_i & w_i \\ u_j & v_j & w_j \\ u_k & v_k & w_k \end{vmatrix} \tag{2.3}$$

zusammenfassen. Hiernach verstehen wir unter *Außensystem* die Gesamtheit aller n Außenatome.

Der exakte Beweis wird im mathematischen Anhang gegeben. Um diesen Beweis auch auf anschaulichem Wege verständlich zu machen, gehe man vom einfachsten Fall $n = 2$ aus. Nach HEITLER-LONDON [5] lautet dann die Eigenfunktion des Außensystems

$$A_{ik} = u_i v_k + u_k v_i \tag{2.4}$$ oder $$A_{ik} = u_i v_k - u_k v_i \tag{2.5}$$

je nachdem die beiden AA U, V ein abgesättigtes Molekül bilden oder sich gegenseitig abstoßen. Ein abgesättigtes Molekül wird aber nicht vom ZA gebunden, sondern von diesem abgestoßen. Da wir hier hingegen den Fall der *Bindung am ZA* behandeln wollen, so müssen wir uns für die Eigenfunktion (2.5) entscheiden. Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen auf die Fälle $n > 2$ führt dann auf die Darstellung (2.3) des Außensystems.

Unter Benutzung von (2.3) geht die Moleküleigenfunktion (2.2) über in

$$\Psi = Z_{123} A_{456} + \cdots = \sum_{(i,j,k)} \alpha_{ijk} Z_{ijk} A_{i'j'k'}. \tag{2.6}$$

Hierin sind $i' \neq j' \neq k'$ diejenigen ganzen Zahlen $\leq 2n$ $(=6)$, die von den Elektronennummern $i \neq j \neq k$ des ZA verschieden sind. Die α_{ijk} sind bekannte Koeffizienten und zwar *ganze Zahlen* (vgl. den mathematischen Anhang).

§ 3. Die Molekülenergie als Funktion der verallgemeinerten Austausch- und Überlappungsintegrale.

Man führe (im Falle $n=3$) die Größen

$$\left.\begin{aligned} J_0^{(3)} &= \int Z_{123} A_{456} \underline{H} Z_{123} A_{456} d\tau, & J_2^{(3)} &= \int Z_{123} A_{456} \underline{H} Z_{423} A_{156} d\tau \\ J_4^{(3)} &= \int Z_{123} A_{456} \underline{H} Z_{453} A_{126} d\tau, & J_6^{(3)} &= \int Z_{123} A_{456} \underline{H} Z_{456} A_{123} d\tau \end{aligned}\right\} \tag{3.1}$$

ein, sowie Größen $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$, die hieraus hervorgehen, indem $\underline{H}$ durch 1 ersetzt wird. Die untere Indexbezeichung an den $J_{2\varrho}^{(n)}$ und $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ ist so gewählt, daß jeweils in $J_{2\varrho}^{(n)}$ bzw. $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ genau 2ϱ Valenzelektronen ihre Plätze zwischen ZA und dem Außensystem austauschen. Der obere Index n kennzeichnet stets die Anzahl der Valenzelektronen des ZA (d.h. die Wertigkeit des ZA). Die $J_{2\varrho}^{(n)}$ sind daher *2ϱ-fache Austauschintegrale.* Allerdings handelt es sich bei ihnen nicht um 2ϱ-fache Austauschintegrale üblichen Sinnes zwischen zwei *Atomen*, sondern um Austauschintegrale zwischen zwei *Atomsystemen*, also um *verallgemeinerte* Austauschintegrale. Die $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ sind entsprechend *verallgemeinerte 2ϱ-fache Überlappungsintegrale.*

Durch Einsetzen von (2.6) in (2.1) erkennt man, daß sich der Zähler von (2.1) als Linearkombination der verallgemeinerten Austauschintegrale $J_{2\varrho}^{(n)}$, der Nenner als Linearkombination der verallgemeinerten Überlappungsintegrale $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ darstellen läßt. Die Koeffizienten, die *ganze Zahlen* sein müssen, weil die α_{ijk} (2.6) ganze Zahlen sind, wurden im mathematischen Anhang berechnet. Es ergibt sich bei beliebiger Anzahl n von Valenzelektronen des ZA für die Molekülenergie:

$$\boxed{E^{(n)} = \left(\sum_{\varrho=0}^{n} \binom{n}{\varrho} J_{2\varrho}^{(n)}\right) : \left(\sum_{\varrho=0}^{n} \binom{n}{\varrho} \overline{J_{2\varrho}^{(n)}}\right)}. \tag{3.2}$$

Bei Auswertung der Integrale (3.1) ist zu beachten, daß sich der Ausdruck $\underline{H} Z_{ijk} A_{i'j'k'}$ bekanntlich in der Form $F \cdot Z_{ijk} A_{i'j'k'}$ darstellen läßt. Hierbei ist F eine Funktion der Ortskoordinaten aller $2n$ Elektronen, die bei Vertauschung zweier Elektronen in sich selber übergeht. Deshalb ist explizit im Falle $n=3$:

$$\left.\begin{aligned} J_0^{(3)} &= \int F Z_{123}^2 A_{456}^2 d\tau, & J_2^{(3)} &= \int F Z_{123} Z_{423} A_{456} A_{156} d\tau \\ J_4^{(3)} &= \int F Z_{123} Z_{453} A_{456} A_{126} d\tau; & J_6^{(3)} &= \int F Z_{123} Z_{456} A_{456} A_{123} d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{3.3}$$

Die Überlappungsintegrale $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ gehen aus diesen Werten für die Austauschintegrale dadurch hervor, daß F durch 1 ersetzt wird.

§ 4. Die verallgemeinerten Austausch- und Überlappungsintegrale als Funktion der Atomrichtungen.

a) Zur Berechnung von $J_{2\varrho}^{(n)}$ im Spezialfall $\varrho = n$ multiplizieren wir die beiden in (3.3) stehenden Determinanten des Außensystems $A_{123} \cdot A_{456}$ aus. Das Produkt besteht dann aus $n! \cdot n! \, (= 36)$ Gliedern der Form $u_i v_j w_k u_{i'} v_{j'} w_{k'}$. Eines dieser Glieder lautet beispielsweise $u_1 v_2 w_3 u_4 v_5 w_6$; und der zugehörige Anteil von $J_6^{(3)}$ ist dann das sechsfache Austauschintegral (üblichen Sinnes)

$$\left.\begin{aligned} T_6^{(3)} &= \int F \cdot Z_{123} Z_{456} u_1 v_2 w_3 u_4 v_5 w_6 \, d\tau, \\ d\tau &= d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 \, d\tau_4 \, d\tau_5 \, d\tau_6; \end{aligned}\right\} \tag{4.1}$$

also nach Tabelle 1 im speziellen Fall der Elektronenkonfiguration p^3 des ZA:

$$\left.\begin{aligned} T_6^{(3)} = \tfrac{9}{2} \int F \cdot (\mathfrak{r}_1^0 [\mathfrak{r}_2^0 \mathfrak{r}_3^0]) (\mathfrak{r}_4^0 [\mathfrak{r}_5^0 \mathfrak{r}_6^0]) \, f(r_1) \, u_1 \times \\ \times f(r_2) \, v_2 \, f(r_3) \, w_3 \, f(r_4) \, u_4 \, f(r_5) \, v_5 \, f(r_6) \, w_6 \, d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

Im Integranden von (4.2) tritt beispielsweise das Produkt $f(r_1) \cdot u_1$ auf. Wenn das ZA größer ist als das AA U — was wir zunächst annehmen wollen — so ist dieses Produkt bei den vergrößerten Kernabständen des aufgelockerten Moleküls praktisch nur auf der Kernverbindungslinie ZA — AA U von 0 verschieden, d.h.

$$f(r_1) \cdot u_1 \not\approx 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{r}_1^0 \approx \mathfrak{u}^0. \tag{4.3}$$

Zur Ausführung der Raumintegration $d\tau_i$ führe man räumliche Polarkoordinaten ein mit dem Kern des ZA als Ursprung, so daß gesetzt werden kann

$$d\tau_i = r_i^2 \, dr_i \cdot d\mathfrak{r}_i^0, \qquad i = 1, 2, \ldots, 2n. \tag{4.4}$$

Hierbei bedeutet $d\mathfrak{r}_i^0$ die Integration über die Winkel. Wegen (4.3) liefert die Integration über $d\mathfrak{r}_1^0$ nur einen Beitrag, wenn $\mathfrak{r}_1^0 \approx \mathfrak{u}^0$. Deshalb darf in (4.2) näherungsweise die Elektronenrichtung $\mathfrak{r}_1^0$ durch die Atomrichtung $\mathfrak{u}^0$ ersetzt werden:

$$\mathfrak{r}_1^0 = \mathfrak{u}^0. \tag{4.5}$$

Integriert man anschließend über $d\tau_2$ bis $d\tau_6$, so darf mit der gleichen Begründung in (4.2) gesetzt werden:

$$\mathfrak{r}_2^0 = \mathfrak{v}^0, \quad \mathfrak{r}_3^0 = \mathfrak{w}^0, \quad \mathfrak{r}_4^0 = \mathfrak{u}^0, \quad \mathfrak{r}_5^0 = \mathfrak{v}^0, \quad \mathfrak{r}_6^0 = \mathfrak{w}^0. \tag{4.6}$$

Nach Ausführung aller sechs Winkelintegrationen kann daher $(\mathfrak{u}^0 [\mathfrak{v}^0 \mathfrak{w}^0])^2$ als konstanter Faktor vor das Integral gezogen werden, so daß (4.2)

übergeht in

$$\left.\begin{aligned} &T_6^{(3)} = \tfrac{9}{2}\,(\mathfrak{u}^0\,[\mathfrak{v}^0\,\mathfrak{w}^0])^2 \cdot K_6^{(3)}, \\ &\text{wobei} \\ &K_6^{(3)} = \int F\,f(r_1)\,u_1\,f(r_2)\,v_2\,f(r_3)\,w_3\,f(r_4)\,u_4\,f(r_5)\,v_5\,f(r_6)\,w_6\,d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (4.7)$$

Ersichtlich ist das sechsfache Austauschintegral (üblichen Sinnes) $K_6^{(3)}$ *negativ*. Denn $K_6^{(3)}$ ist das Produkt eines zweifachen HEITLER-LONDONschen Austauschintegrales (zwischen dem ZA und einem AA), das stets als *negativ* vorausgesetzt werden kann (vgl. [2], S. 15, Voraussetzung 2), mit der zweiten Potenz des Produktes zweier Überlappungsintegrale

$$S_u = \int f(r_i)\,u_i\,d\tau_i, \qquad S_v = \int f(r_i)\,v_i\,d\tau_i.$$

Die restlichen $n!\,n! - 1$ $(= 35)$ Glieder, die außer $T_6^{(3)}$ zu $J_6^{(3)}$ einen Beitrag liefern, ergeben den *gleichen* Wert, so daß

$$J_6^{(3)} = 3! \cdot 3! \cdot \tfrac{9}{2}\,(\mathfrak{u}^0\,[\mathfrak{v}^0\,\mathfrak{w}^0])^2 \cdot K_6^{(3)}(R_u, R_v, R_w). \quad (4.8)$$

$K_6^{(3)}$ hängt von den drei Atomabständen R_u, R_v, R_w (vgl. Fig. 1) ab, aber nicht von den Winkeln Θ_{uv}, Θ_{vw}, Θ_{wu} zwischen den Atomrichtungen.

Eine sehr rohe, aber äußerst übersichtliche Approximation für $K_6^{(3)}$ ist

$$K_6^{(3)} = -\,\varepsilon\,e^{-2\,(N_u R_u + N_v R_v + N_w R_w)/r_0} < 0. \quad (4.9)$$

Hierin ist ε eine (von der geometrischen Anordnung der AA unabhängige) positive Konstante von einigen eV. r_0 ist der BOHRsche Wasserstoffradius. N_u, N_v, N_w sind reine Zahlen von der Größenordnung 1, die im Spezialfall gleicher AA untereinander übereinstimmen.

Entsprechend ergibt sich für das im Nenner von (2.1) stehende Überlappungsintegral $J_6^{(3)}$ der Wert

$$\overline{J_6^{(3)}} = 3! \cdot 3!\,\tfrac{9}{2}\,(\mathfrak{u}^0\,[\mathfrak{v}^0\,\mathfrak{w}^0])^2 \cdot \overline{K_6^{(3)}}(R_u, R_v, R_w). \quad (4.10)$$

Das (positive) Überlappungsintegral $\overline{K_6^{(3)}}$ geht aus dem Austauschintegral $K_6^{(3)}$ (4.7) dadurch hervor, daß F durch 1 ersetzt wird.

Bedeutet q eine dimensionslose (positive) Größe, so läßt sich $\overline{K_3^{(6)}}$ entsprechend (4.9) roh approximieren durch

$$\overline{K_6^{(3)}} = q \cdot e^{-2\,(N_u R_u + N_v R_v + N_w R_w)/r_0} > 0. \quad (4.11)$$

Verallgemeinert man diese Betrachtungen von der speziellen Elektronenfiguration p^3 des ZA auf ein ZA mit *beliebigem* Elektronenaufbau, so kommt das Ergebnis (4.5), (4.6) der auf (4.3) beruhenden Winkelintegrationen ersichtlich darauf hinaus, im winkelabhängigen Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen des ZA *die Elektronenrichtungen* $\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \ldots, \mathfrak{r}_n^0$ *durch die Atomrichtungen* $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0$ *zu ersetzen*. Nennt man $\tilde{Z}$ den winkelabhängigen Teil von Z *, so lassen

* Vgl. Spalte 4 der Tabelle 1. Die numerischen Faktoren $\sqrt{\frac{3}{2}}$, $\sqrt{\frac{9}{8}}$, $\sqrt{\frac{9}{2}}$ sind so gewählt, daß $\int \tilde{Z}^2 \cdot d\mathfrak{r}_1^0 \cdot d\mathfrak{r}_2^0 \ldots d\mathfrak{r}_n^0 = (4\pi)^n$.

sich die Formeln (4.8), (4.10) bei beliebigem ZA und beliebigem n ersichtlich verallgemeinern auf

$$J_{2n}^{(n)} = n!\,n!\,\widetilde{Z}^2(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{z}^0)\cdot K_{2n}^{(n)};\quad K_{2n}^{(n)} = \int F f(r_1)\,u_1 \ldots f(r_{2n})\,z_{2n}\,d\tau, \tag{4.12}$$

$$\overline{J_{2n}^{(n)}} = n!\,n!\,\widetilde{Z}^2(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{z}^0)\cdot \overline{K_{2n}^{(n)}};\quad \overline{K_{2n}^{(n)}} = \int f(r_1)\,u_1 \ldots f(r_{2n})\,z_{2n}\,d\tau. \tag{4.13}$$

Diese mehr anschauliche Beweisführung gilt zunächst nur für den Fall, daß das ZA größer ist als die AA. Mit dem von VAN VLECK und SHERMAN [6] entwickelten mathematischen Formalismus, der keine Unterschiede zwischen den beiden Fällen kennt, ob das ZA größer oder kleiner als die AA ist, läßt sich dann zeigen, daß der hier zunächst ausgeschlossene Fall großer AA das gleiche Ergebnis liefert wie der behandelte Fall kleiner AA.

b) Berechnung von $J_{2n-2}^{(n)}$. Bei der nunmehr erfolgenden Berechnung der 2ϱ-fachen Austauschintegrale $J_{2\varrho}^{(n)}$ mit $\varrho < n$ sei bemerkt, daß jede quantenmechanische Theorie der gewinkelten Valenz das Ziel hat, die Molekülstruktur aus dem *Elektronenaufbau des ZA* heraus zu erklären. Die gegenseitige Abstoßung der AA wird hinterher als kleine Korrektur in Rechnung gestellt. Dieses Näherungsverfahren versagt nur dann, wenn die AA *wesentlich* größer sind als das ZA. Diese (selten vorliegenden) Fälle, bei denen die Molekülstruktur in der Hauptsache durch die gegenseitige Abstoßung der AA bestimmt ist, wollen wir hier ausschließen. Mathematisch kommt bei uns die Vernachlässigung der Wechselwirkung zweier AA U, V darauf hinaus, solche Integrale zu streichen, bei denen der *gleiche* Index i bei *beiden* AA U und V steht, also Glieder der Form $u_i\,v_i$. Im Hinblick auf die später durchzuführenden Integrationen (2.1) über alle Elektronenkoordinaten dürfen daher bei der Ausmultiplikation des in (3.3) stehenden Produktes zweier Determinanten des Außensystems von vornherein alle Glieder fortgelassen werden, in denen mindestens einmal *der gleiche Elektronenindex bei verschiedenen AA* steht. (Bei der vorangegangenen Berechnung von $J_{2n}^{(n)}$ trat dieser Fall nicht ein.)

Wir behandeln zunächst die verallgemeinerten Austauschintegrale $J_{2n-2}^{(n)}$, also im Falle $n = 3$ das vierfache Integral $J_4^{(3)}$, das in (3.3) angegeben ist. Mit der soeben angegebenen Vereinfachung erhält man bei der Ausmultiplikation der beiden Determinanten $A_{456}\cdot A_{126}$ jetzt nur $(n-1)!\cdot n!$ $(=12)$ Terme. Diejenigen $(n-1)!\cdot(n-1)!$ $(=4)$ Terme, in denen der doppelt auftretende Index 6 beim AA U steht, erhält man ersichtlich durch Ausmultiplikation des Ausdrucks

$$u_6^2(v_4\,w_5 - v_5\,w_4)(v_1\,w_2 - v_2\,w_1). \tag{4.14}$$

Eines dieser vier Glieder lautet $u_6^2 v_1 v_4 w_2 w_5$. Und der hierzu gehörige Anteil von $J_4^{(3)}$ lautet dann im Spezialfall der Elektronenfiguration p^3 nach Tabelle 1:

$$T_4^{(3)} = \tfrac{9}{2}\int F(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])(\mathfrak{r}_4^0[\mathfrak{r}_5^0\mathfrak{r}_3^0])\,f^2(r_3)\,u_6^2 f(r_1)\,v_1 f(r_4)\,v_4 f(r_2)\,w_2 f(r_5)\,w_5\,d\tau. \tag{4.15}$$

Mit der gleichen Begründung wie auf S. 524 darf hierin gesetzt werden

$$\mathfrak{r}_1^0 = \mathfrak{v}^0, \quad \mathfrak{r}_4^0 = \mathfrak{v}^0, \quad \mathfrak{r}_2^0 = \mathfrak{w}^0, \quad \mathfrak{r}_5^0 = \mathfrak{w}^0, \tag{4.16}$$

so daß

$$T_4^{(3)} = \tfrac{9}{2} \int F(\mathfrak{r}_3^0 [\mathfrak{v}^0 \mathfrak{w}^0])^2 f^2(r_3)\, u_6^2 f(r_1)\, v_1 f(r_4)\, v_4 f(r_2)\, w_2 f(r_5)\, w_5\, d\tau. \tag{4.17}$$

Wegen der Faktoren $f^2(r_3)$ und u_6^2 brauchen bei Ausführung der Integration nur solche Konfigurationen berücksichtigt zu werden, bei denen sich das Elektron 3 am ZA, das Elektron 6 am AA U befindet. Mit dieser Vereinfachung heben sich bei unseren vergrößerten Kernabständen diejenigen Teile des Energieausdrucks F näherungsweise fort, welche die Koordinaten der Elektronen 3 und 6 enthalten, wie beispielsweise $-e^2/r_{6v}$ gegen e^2/R_{uv} (r_{6v} = Abstand des Elektrons 6 vom Kern V).

Man macht sich dies anschaulich folgendermaßen klar: Wir idealisieren den soeben beschriebenen Sachverhalt dahin, daß 1) das Elektron 6 in den (einfach geladenen) Kern U, und 2) das Elektron 3 in den *dreifach* geladenen Rumpf des ZA *hineinfällt*. Dann kompensieren sich der Einfluß des Kernes U und des Elektrons 6 völlig. Man kann also verfahren, als ob 1) beide Ladungen nicht vorhanden wären. 2) bedeutet, daß man von allen Wirkungen des Elektrons 3 absehen kann und gleichzeitig mit einem nur *zweifach* geladenen Rumpfpotential rechnet. Die restlichen vier Elektronen 1, 2, 4, 5 verlaufen dann in einem Potentialfeld, das aus dem *zweifach* geladenen Rumpf des ZA und den *beiden* einfach geladenen Kernen V und W besteht. Der auf dieses Vierelektronenproblem bezügliche HAMILTON-Operator $\underline{H}^+$ (bzw. Funktion F^+), der nur einen *Teil* des bisher verwendeten $\underline{H}$ (bzw. F) ausmacht, wäre dann in die folgenden Formeln [z.B. (4.18)] einzusetzen. Zur Vermeidung neuer Bezeichnungsweisen lassen wir in allen diesen Formeln das F stehen, obwohl eigentlich ein F^+ stehen müßte.

Die Integration über $d\tau_3$ und $d\tau_6$ läßt sich dann in (4.17) unmittelbar ausführen und ergibt

$$\left.\begin{aligned} &T_4^{(3)} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{9}{2} \cdot \int (\mathfrak{r}_3^0 [\mathfrak{v}^0 \mathfrak{w}^0])^2\, d\mathfrak{r}_3^0 \cdot K_4^{(3)} = \frac{3}{2} [\mathfrak{v}^0 \mathfrak{w}^0]^2 \cdot K_4^{(3)}, \\ &\text{wobei} \\ &K_4^{(3)} = K_4^{(3)}(R_v, R_w) = \int F f(r_1)\, v_1 f(r_4)\, v_4 f(r_2)\, w_2 f(r_5)\, w_5\, d\tau_1\, d\tau_4\, d\tau_2\, d\tau_5. \end{aligned}\right\} \tag{4.18}$$

Das vierfache Austauschintegral $K_4^{(3)}(R_v, R_w)$ hängt nur von den Atomabständen R_v, R_w ab, ist jedoch von R_u und allen Winkeln Θ zwischen den AA unabhängig. Entsprechend (4.7) ist auch $K_4^{(3)} < 0$.

Eine rohe Approximation von $K_4^{(3)}(R_u, R_v)$ ist

$$K_4^{(3)}(R_u, R_v) = -\varepsilon\, e^{-2(N_v R_v + N_w R_v)/r_0} < 0. \tag{4.19}$$

Um den gesamten Ausdruck $J_4^{(3)}$ zu berechnen, muß (4.18) zunächst mit $(n-1)! \cdot (n-1)!$ $(=4)$ multipliziert werden, weil zufolge des zu (4.14) gehörigen Textes $(n-1)! \cdot (n-1)!$ $(=4)$ solcher Glieder zu $J_{2n-2}^{(n)} = J_4^{(3)}$ einen Beitrag liefern. Hinzu treten ferner noch $n-1$ $(=2)$ Terme [von je $(n-1)! \cdot (n-1)!$ Gliedern], die aus dem soeben errechneten Gesamtterm durch Vertauschung der AA hervorgegangen sind.

(Der doppelt auftretende Index 6 steht bei ihnen beim AA V bzw. W). Insgesamt kommt so

$$\left.\begin{aligned} J_4^{(3)} = 2!\cdot 2!\cdot \tfrac{3}{2}\{&[\mathfrak{v}^0\,\mathfrak{w}^0]^2\cdot K_4^{(3)}(R_v, R_w) + \\ &+ [\mathfrak{w}^0\,\mathfrak{u}^0]^2\cdot K_4^{(3)}(R_w, R_u) + [\mathfrak{u}^0\,\mathfrak{v}^0]^2\cdot K_4^{(3)}(R_u, R_v)\} \\ \text{mit } K_4^{(3)} &\text{ aus (4.18) bzw. (4.19).} \end{aligned}\right\} \quad (4.20)$$

Bei Verallgemeinerung auf ein ZA mit *beliebigem* n und *beliebigem* Elektronenaufbau erhält man so entsprechend (4.12), (4.13)

$$\left.\begin{aligned} J_{2n-2}^{(n)} = (n-1)!\,(n-1)!\,\times& \\ \times\{\omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0)\cdot K_{2n-2}^{(n)}(R_v, R_w, \ldots, R_y, R_z) &+ \\ + \omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0)\cdot K_{2n-2}^{(n)}(R_u, R_w, \ldots, R_y, R_z) &+ \\ + \cdots + \omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0)\cdot K_{2n-2}^{(n)}(R_u, R_v, \ldots, R_y)&\}. \end{aligned}\right\} \quad (4.21)$$

Hierin bedeuten

$$\left.\begin{aligned} 4\pi\,\omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0) &= \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0)\,d\mathfrak{r}_1^0 \\ 4\pi\,\omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0) &= \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0)\,d\mathfrak{r}_2^0 \\ 4\pi\,\omega_{2n-2}^{(n)}(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0) &= \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{r}_n^0)\,d\mathfrak{r}_n^0 \end{aligned}\right\} \quad (4.22)$$

$$\left.\begin{aligned} K_{2n-2}^{(n)}(R_v, R_w, \ldots, R_y, R_z) = \int F\,f(r_1)\,v_1\cdot f(r_2)\,v_2\,\times& \\ \times f(r_3)\,w_3\,f(r_4)\,w_4\ldots f(r_{2n-3})\,z_{2n-3}\,f(r_{2n-2})\,z_{2n-2}\cdot \frac{d\tau}{d\tau_{2n-1}\,d\tau_{2n}}&. \end{aligned}\right\} \quad (4.23)$$

Die $K_{2n-2}^{(n)}$ sind nur von den *Atomabständen* $R_u, R_v, \ldots, R_y, R_z$, die $\omega_{2n-2}^{(n)}$ nur von den *Atomwinkeln* abhängig. Die entsprechenden Werte für die Überlappungsintegrale $\overline{J_{2n-2}^{(n)}}$ ergeben sich hieraus, indem in den Definitionen der K das F durch 1 ersetzt wird.

Diese Verallgemeinerung setzt voraus, daß die Radialteile der Eigenfunktionen des ZA alle einander sind $[=f(r)$ wie im Beispiel $p^3]$. Falls diese Radialteile jedoch teilweise *verschieden* sein sollten wie in den Fällen sp, sp^2, sp^3, wo zwischen $f(r)$ und $g(r)$ unterschieden wird, machen wir in dieser Arbeit *stets* die *spezielle Annahme* $f(r) = g(r)$. In einer späteren Arbeit werden wir nämlich zeigen, daß im Falle $f \neq g$ die *gleiche* Molekülstruktur resultiert wie im hier behandelten Falle $f = g$, wenn alle AA gleich sind und sich im gleichen Abstande vom ZA befinden. Bei ungleichen AA können sich allerdings kleine Abweichungen ergeben.

c) Berechnung von $J_{2\varrho}^{(n)}$ mit beliebigem ϱ. Überträgt man dieses Verfahren auf die Berechnung *aller* $J_{2\varrho}^{(n)}$ (bzw. $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$), so ergibt sich ersichtlich der winkelabhängige Teil des 2ϱ-fachen Austauschintegrales $J_{2\varrho}^{(n)}$, indem im winkelabhängigen Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \ldots, \mathfrak{r}_n^0)$ der n Valenzelektronen des ZA ϱ Elektronenrichtungen

$\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \ldots, \mathfrak{r}_\varrho^0$ durch ϱ der n Atomrichtungen $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \ldots, \mathfrak{y}^0, \mathfrak{z}^0$ ersetzt werden und über die verbleibenden $n-\varrho$ Elektronenrichtungen integriert wird. Dieser nur von ϱ der n Atomrichtungen abhängige Ausdruck ist über alle Permutationen der Atomrichtungen zu summieren. Man nenne abweichend von der bisherigen Bezeichnungsweise die Atomrichtungen $\mathfrak{u}^{(1)}, \mathfrak{u}^{(2)}, \ldots, \mathfrak{u}^{(n)}$; ferner sei $u_k^{(\nu_i)}$ die Eigenfunktion des ν_i-ten AA, das vom Elektron k besetzt ist. Schließlich sei R_{ν_i} der Abstand des ν_i-ten AA vom ZA. Dann bedeutet dies explizit, daß

$$\left.\begin{aligned} J_{2\varrho}^{(n)} = \varrho!\,\varrho!\,(n-\varrho)!\cdot \sum_{(\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_\varrho)} \omega_{2\varrho}^{(n)}(\mathfrak{u}^{(\nu_1)}, \mathfrak{u}^{(\nu_2)}, \ldots, \mathfrak{u}^{(\nu_\varrho)}) \times \\ \times K_{2\varrho}^{(n)}(R_{\nu_1}, R_{\nu_2}, \ldots, R_{\nu_\varrho}), \end{aligned}\right\} \quad (4.24)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} &(4\pi)^{n-\varrho}\,\omega_{2\varrho}^{(n)}(\mathfrak{u}^{(\nu_1)}, \mathfrak{u}^{(\nu_2)}, \ldots, \mathfrak{u}^{(\nu_\varrho)}) \\ &\quad = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \ldots, \mathfrak{r}_{n-\varrho}^0; \mathfrak{u}^{(\nu_1)}, \mathfrak{u}^{(\nu_2)}, \ldots, \mathfrak{u}^{(\nu_\varrho)})\, d\mathfrak{r}_1^0 \ldots d\mathfrak{r}_{n-\varrho}^0, \end{aligned}\right\} \quad (4.25)$$

und die Summation über alle Permutationen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_\varrho$ der AA zu erstrecken ist. Der Index $n-\varrho$ gibt an, über wieviel Elektronenrichtungen das $\widetilde{Z}^2$ zu integrieren ist. In (4.24) bedeuten ferner

$$\left.\begin{aligned} &K_{2\varrho}^{(n)}(R_{\nu_1}, R_{\nu_2}, \ldots, R_{\nu_\varrho}) \\ &= \int F f(r_1)\, u_1^{(\nu_1)} \cdot f(r_2)\, u_2^{(\nu_1)} \ldots f(r_{2\varrho-1})\, u_{2\varrho-1}^{(\nu_\varrho)} f(r_{2\varrho})\, u_{2\varrho}^{(\nu_\varrho)} \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 \ldots d\tau_{2\varrho}. \end{aligned}\right\} \quad (4.26)$$

Die $K_{2\varrho}^{(n)}$ (4.26) sind 2ϱ-fache Austauschintegrale zwischen dem ZA und den AA. In Ergänzung zu den rohen Approximationen (4.9), (4.19) geben wir (im Falle $n=3$) die entsprechende Approximation von $K_2^{(3)}$ an:

$$K_2^{(3)}(R_u) = -\varepsilon\, e^{-2 N_u R_u / r_0} < 0. \quad (4.27)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für die Überlappungsintegrale $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ erhält man, indem in den (winkelunabhängigen) $K_{2\varrho}^{(n)}$ das F durch 1 ersetzt wird. Die Überlappungsintegrale $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ besitzen daher die gleiche Winkelabhängigkeit $\omega_{2\varrho}^{(n)}$ wie die entsprechenden Austauschintegrale $J_{2\varrho}^{(n)}$.

d) Zur Berechnung von $J_0^{(n)}$. Eine zusätzliche Behandlung erfordert die Größe $J_0^{(n)}$. Mit den auf S. 526 besprochenen Streichungen ergibt sich im Spezialfall $n=3$:

$$\left.\begin{aligned} J_0^{(3)} &= 3!\int F Z_{123}^2 u_4^2 v_5^2 w_6^2\, d\tau = \\ &= 3!\cdot\tfrac{9}{2}\int F(\mathfrak{r}_1^0[\mathfrak{r}_2^0\mathfrak{r}_3^0])^2 f^2(r_1) f^2(r_2) f^2(r_3)\, u_4^2 v_5^2 w_6^2\, d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (4.28)$$

Wenn man hier noch die auf S. 527, Kleindruck besprochenen zusätzlichen Streichungen begehen würde, so bliebe von F nur der *inneratomare* Anteil $e^2/r_{12} + e^2/r_{23} + e^2/r_{13}$ nach. Infolgedessen ergäbe sich $J_0^{(3)}$ in dieser Näherung als positive inneratomare Energie

$$\{J_0^{(3)}\}_{\text{innen}} = 3!\int \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}}\right) Z_{123}^2\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 > 0, \quad (4.29)$$

die von der Lage der AA völlig unabhängig ist und für das Problem der gewinkelten Valenz belanglos ist. Die zwischenatomaren Anteile von $J_0^{(3)}$ verschwinden in dieser Näherung wegen ihrer Kleinheit. Mit dieser Näherung wollen wir die Diskussion der Molekülstruktur zunächst im §5 durchführen. Zum Schluß der Betrachtungen (§6, c) läßt sich dann durch Diskussion des unvereinfachten Ausdrucks (4.28) leicht einsehen, daß die nachträgliche Mitberücksichtigung jener kleinen zwischenatomarer Anteile von $J_0^{(3)}$ auf die Molekülstruktur *überhaupt* keinen Einfluß besitzt. Die Größe $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ erhält man, indem in (4.28) das F durch 1 ersetzt wird, also bei beliebigem n:

$$\overline{J_0^{(n)}} = n! \tag{4.30}$$

In allen Formeln haben wir alle inneratomaren *negativen* Energieanteile als belanglos fortgelassen. Das sind die Energien, die aufgewendet werden müßten, um den Atomrümpfen die (Valenz-)Elektronen zu entziehen. Nach (4.23), (4.24), (4.26) gehen im Grenzfalle unendlich großer Kernabstände alle $J_{2\varrho}^{(n)}$ sowie $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ gegen 0 mit Ausnahme von $J_0^{(n)}$ und $\overline{J_0^{(n)}}$, deren Werte in (4.29), (4.30) angegeben sind. Nach (3.2) ist in diesem Grenzfall die Molekülenergie

$$E^{(n)}(\infty) = \frac{1}{n!}\{J_0^{(n)}\}_{\text{innen}} > 0. \tag{4.31}$$

§ 5. Das Minimum der Molekülenergie (3.2).

Im aufgelockerten Molekül ist $2 \cdot N_u \cdot R_u/r_0 \gtrsim 4$, so daß der in (4.9), (4.19), (4.27) stehende Exponentialfaktor $\exp(-2 \cdot N_u \cdot R_u/r_0) \ll 1$. Nach (4.24), (4.26) ist daher

$$J_{2\varrho}^{(n)} \gg J_{2\varrho+2}^{(n)} \quad (5.1); \qquad \overline{J_{2\varrho}^{(n)}} \gg \overline{J_{2\varrho+2}^{(n)}}. \quad (5.2)$$

Mit einer im Abschnitt e des §6 noch zu erbringenden Begründung darf man wegen (5.2) bei unserem Problem die im Nenner von (3.2) stehenden Überlappungsintegrale $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ mit $\varrho > 0$ gegen $\overline{J_0^{(n)}} = n!$ [vgl. (4.30)] streichen.

Das Minimum der Molekülenergie, d.h. die *Molekülstruktur* ist dann durch die Forderung bestimmt, daß das größte der im Zähler von (3.2) stehenden Summenglieder, also nach (5.1) *das zweifache (verallgemeinerte) Austauschintegral* $J_2^{(n)}$, *seinen tiefsten Wert annehmen soll.* ($J_0^{(n)}$ ist nach Obigem eine unwesentliche positive Konstante.). Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den Fall *gleicher* AA ($N_u = N_v = N_w = \cdots = N$) in *gleichen* Abständen ($R_u = R_v = R_w = \cdots = R$) vom ZA, so daß in (4.24), (4.26) alle $K_{2\varrho}^{(n)}$ mit *gleichen* Indizes ϱ, aber verschiedenen Abstandsargumenten $R_u, R_v, \ldots$ einander gleich sind, z.B.

$$K_2^{(n)}(R_u) = K_2^{(n)}(R_v) = K_2^{(n)}(R_w) \approx -\varepsilon\, e^{-2NR/r_0} < 0, \tag{5.3}$$

$$K_4^{(n)}(R_u, R_v) = K_4^{(n)}(R_v, R_w) = K_4^{(n)}(R_w, R_u) \approx -\varepsilon\, e^{-4NR/r_0} < 0, \tag{5.4}$$

und der gesamte winkelabhängige Teil $\Omega_{2\varrho}^{(n)}$ von $J_{2\varrho}^{(n)}$ nach (4.24) lautet

$$\Omega_{2\varrho}^{(n)} = \sum_{(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_\varrho)} \omega_{2\varrho}^{(n)} (\mathfrak{u}^{(\nu_1)}, \mathfrak{u}^{(\nu_2)}, \ldots, \mathfrak{u}^{(\nu_\varrho)}). \tag{5.5}$$

Hierbei ist die Summation über alle Permutationen $\nu_1, \ldots, \nu_\varrho$ der AA zu erstrecken.

Bei fest vorgegebenem Abstand R ist das Minimum von (3.2) wegen $K_2^{(n)} < 0$ gegeben durch das *Maximum des winkelabhängigen Teiles* $\Omega_2^{(n)}$ *von* $J_2^{(n)}$. In den Fällen $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ lautet dieser winkelabhängige Teil nach (4.25), (5.5)

$$4\pi\,\Omega_2^{(2)} = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{u}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0 + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{v}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0. \tag{5.6}$$

$$\left.\begin{aligned}(4\pi)^2\Omega_2^{(3)} = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{u}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0 + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{v}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0 + \\ + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0\, \mathfrak{w}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0\end{aligned}\right\} \tag{5.7}$$

$$\left.\begin{aligned}(4\pi)^3\Omega_2^{(4)} = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0, \mathfrak{u}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0\, d\mathfrak{r}_3^0 + + \\ + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0, \mathfrak{x}_0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0\, d\mathfrak{r}_3^0.\end{aligned}\right\} \tag{5.8}$$

Durch Einsetzen der speziellen fünf Werte $\widetilde{Z}$ von Spalte 4, Tabelle 1 in die Formeln (5.6) bis (5.8) ergibt sich bei unseren fünf Molekültypen der in Spalte 2 der Tabelle 2 angegebene winkelabhängige Teil $\Omega_2^{(n)}$ von $J_2^{(n)}$.

Tabelle 2. *Der winkelabhängige Teil $\Omega_2^{(n)}$ des zweifachen verallgemeinerten Austauschintegrales $J_2^{(n)}$.*

1	2	3
Elektronenkonfiguration des ZA	$\Omega_2^{(n)}$	Bedingung für $\Omega_2^{(n)} \to$ Max.
sp	$\frac{3}{2}\{(\mathfrak{c}^0\mathfrak{u}^0)^2 + (\mathfrak{c}^0\mathfrak{v}^0)^2\} + 1$	$\mathfrak{u}^0 = (\pm)\,\mathfrak{v}^0\,(= \pm\,\mathfrak{c}^0)$; d. h. gestreckte Molekülgestalt ($\Theta = \pi$)
sp^2	$[\mathfrak{c}^0\mathfrak{u}^0]^2 + [\mathfrak{c}^0\mathfrak{v}^0]^2 + [\mathfrak{c}^0\mathfrak{w}^0]^2 + 1$	$[\mathfrak{c}\,\mathfrak{u}^0]^2 = [\mathfrak{c}^0\mathfrak{v}^0]^2 = [\mathfrak{c}^0\mathfrak{w}^0]^2 = 1$; d. h. $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ in einer Ebene $\perp \mathfrak{c}^0$, aber *beliebige* Winkel miteinander bildend (ebenes Molekül)
sp^3	$1 + 1 + 1 + 1$	$\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \mathfrak{x}^0$ beliebig
p^3	$1 + 1 + 1$	$\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ beliebig
p^2	$\frac{3}{2}\{[\mathfrak{c}^0\mathfrak{u}^0]^2 + [\mathfrak{c}^0\mathfrak{v}^0]^2\}$	$[\mathfrak{c}^0\mathfrak{u}^0]^2 = [\mathfrak{c}^0\mathfrak{v}^0]^2 = 1$; d. h. $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0$ in Ebene $\perp \mathfrak{c}^0$, aber *beliebigen* Winkel miteinander bildend

In den drei Fällen sp^3, p^3, p^2 hängt $\Omega_2^{(n)}$ hiernach gar nicht, und im Falle sp^2 nur in *schwacher* Weise von den Atomrichtungen ab. Infolgedessen liefert die Forderung, daß $\Omega_2^{(n)}$ seinen maximalen Wert annehmen soll, nach Spalte 3 der Tabelle 2 in den Fällen sp^3, p^3, p^2 keinerlei Aussagen über die Molekülstruktur. Im Falle sp^2 ergibt diese Forderung nur eine *Bedingung*, welcher die drei Atomrichtungen genügen sollen, nämlich $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$ in einer Ebene, legt diese Richtungen in dieser Ebene relativ zueinander noch in keiner Weise fest. Nur im Falle sp, wo $\Omega_2^{(n)}$ in *wesentlicher* Weise von den Atomrichtungen abhängt, ist die Molekülstruktur ($\mathfrak{u}^0 = \pm\, \mathfrak{v}^0$) bereits durch das Maximum von $\Omega_2^{(n)}$ völlig festgelegt.

Abgesehen vom Fall sp (und mit gewissen Einschränkungen auch vom Fall sp^2) ist daher die *Molekülstruktur* durch die Forderung bestimmt, daß das nächstgrößere Summenglied im Zähler von (3.2), *nämlich das vierfache verallgemeinerte Austauschintegral $J_4^{(n)}$ seinen tiefsten Wert annimmt*, oder wegen $K_4^{(n)} < 0$ [vgl. (5.4)], daß *der winkelabhängige Teil $\Omega_4^{(n)}$ des vierfachen Austauschintegrales $J_4^{(n)}$ seinen größten Wert annimmt.* In den Fällen $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ lautet dieser winkelabhängige Teil nach (4.2), (5.5)

$$\Omega_4^{(2)} = \widetilde{Z}^2(\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0), \tag{5.9}$$

$$\left.\begin{aligned} 4\pi \cdot \Omega_4^{(3)} = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0 + \\ + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0 + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{w}^0, \mathfrak{u}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0, \end{aligned}\right\} \tag{5.10}$$

$$\left.\begin{aligned} (4\pi)^2 \cdot \Omega_4^{(4)} = \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0 + + + + \\ + \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{w}^0, \mathfrak{x}^0)\, d\mathfrak{r}_1^0\, d\mathfrak{r}_2^0. \end{aligned}\right\} \tag{5.11}$$

Setzt man hierin für $\widetilde{Z}$ die speziellen Werte der Tabelle 1 ein, so erhält man für unsere fünf Molekültypen die in Spalte 2 der Tabelle 3 angegebenen Werte von $\Omega_4^{(n)}$.

In allen fünf Fällen hängt $\Omega_4^{(n)}$ in *wesentlicher* Weise von den Atomrichtungen ab. Deshalb legt die Forderung, daß $\Omega_4^{(n)}$ maximalen Wert annehmen soll, nach Spalte 3 der Tabelle 3 die Molekülstruktur eindeutig fest. Somit ist bewiesen, daß in der Theorie der gewinkelten Valenz nach der HEITLER-RUMERschen Näherung in unseren fünf Fällen im allgemeinen erst die *vierfachen Austauschintegrale die Molekülstruktur bestimmen*, (Ausnahme der Fall sp) und deshalb unbedingt mit berücksichtigt werden müssen. Da sich nach Spalte 3 der Tabelle 3 bei unseren fünf Molekültypen die gleiche Struktur ergibt, die bereits in einer früheren Arbeit [*1*] allein durch Betrachtung des Elektronenaufbaus des ZA vorausgesagt war, so sind jene plausiblen, heuristischen Betrachtungen nunmehr nachträglich durch Berechnung des Minimums der Molekülenergie gerechtfertigt.

Tabelle 3. *Der winkelabhängige Teil $\Omega_4^{(n)}$ des vierfachen verallgemeinerten Austauschintegrales $J_4^{(n)}$.*

1	2	3
Elektronenkonfiguration des ZA	$\Omega_4^{(n)}$	Bedingung für $\Omega_4^{(n)} \to$ Max.
sp	$\frac{8}{2}(\mathfrak{c}^0, \mathfrak{u}^0 - \mathfrak{v}^0)^2$	$\mathfrak{u}^0 = -\mathfrak{v}^0 \; (= \pm \mathfrak{c}^0)$; d.h. gestreckte Molekülgestalt $(\Theta = \pi)$
sp^2	$\frac{8}{3} - \frac{8}{2}\{(\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0) + \frac{1}{3}\}^2 + \frac{8}{3} - \frac{8}{2}\{(\mathfrak{v}^0\mathfrak{w}^0) + \frac{1}{3}\}^2 + \frac{8}{3} - \frac{8}{2}\{(\mathfrak{w}^0\mathfrak{u}^0) + \frac{1}{3}\}^2$ Wegen der in Tabelle 2 angegebenen Nebenbedingung wurden $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ hierbei von vornherein in einer Ebene $\perp \mathfrak{c}^0$ angenommen	Wegen der Nebenbedingung muß sein $(\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0) = (\mathfrak{v}^0\mathfrak{w}^0) = (\mathfrak{w}^0\mathfrak{u}^0) = -\frac{1}{2}$ $(\Theta = 120°)$
sp^3	$\frac{4}{3} - \frac{8}{4}\{(\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0) + \frac{1}{3}\}^2 + + + + + \frac{4}{3} - \frac{8}{4}\{(\mathfrak{w}^0\mathfrak{x}^0) + \frac{1}{3}\}^2$	$(\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0) = = = = = (\mathfrak{w}^0\mathfrak{x}^0) = -\frac{1}{3} = \cos\Theta$; $\Theta = 109{,}5°$: $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0, \mathfrak{x}^0$ weisen vom Mittelpunkt eines regulären Tetraeders nach dessen 4 Ecken
p^3	$\frac{8}{2}\{[\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0]^2 + [\mathfrak{v}^0\mathfrak{w}^0]^2 + [\mathfrak{w}^0\mathfrak{u}^0]^2\}$	$[\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0]^2 = [\mathfrak{v}^0\mathfrak{w}^0]^2 = [\mathfrak{w}^0\mathfrak{u}^0]^2 = 1$; d.h. $\mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0, \mathfrak{w}^0$ aufeinander senkrecht $(\Theta = \pi/2)$
p^2	$\frac{8}{2}(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0])^2$	$(\mathfrak{c}^0[\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0])^2 = 1$; d. h. $\mathfrak{c}^0, \mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0$ aufeinander senkrecht $(\Theta = \pi/2)$

§ 6. Diskussion der Ergebnisse und Ergänzungen.

a) Ladungsdichte und Korrelationsfunktion. Um den Größen $\Omega_2^{(n)}$ und $\Omega_4^{(n)}$ eine physikalische Deutung beizulegen, betrachten wir ein ZA mit n Valenzelektronen. Bei festgehaltenen Abständen r_i der Elektronen ist dann der $\Omega_2^{(n)}$ entsprechende Ausdruck

$$(4\pi)^{1-n} \cdot \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0, \ldots, \mathfrak{r}_n^0)\, d\mathfrak{r}_2^0\, d\mathfrak{r}_3^0 \ldots d\mathfrak{r}_n^0 = L(\mathfrak{r}_1^0) \tag{6.1}$$

bekanntlich der winkelabhängige Teil L der *Ladungsdichte* aller Valenzelektronen des ZA. Der $\Omega_4^{(n)}$ entsprechende Ausdruck

$$(4\pi)^{2-n} \cdot \int \widetilde{Z}^2(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0, \mathfrak{r}_3^0 \ldots, \mathfrak{r}_n^0)\, d\mathfrak{r}_3^0 \ldots d\mathfrak{r}_n^0 = W(\mathfrak{r}_1^0, \mathfrak{r}_2^0), \tag{6.2}$$

den LENNARD-JONES [7] mit *Korrelationsfunktion* bezeichnet, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Elektron 1 des ZA in Richtung $\mathfrak{r}_1^0$, das Elektron 2 in Richtung $\mathfrak{r}_2^0$ befindet, während sich die übrigen $n-2$

Elektronen in *irgend* welchen Richtungen des ZA befinden. Unsere Forderung $\Omega_2^{(n)} \to$ Max. der Tabelle 2 besagt dann, daß sich die AA in *erster* Näherung in denjenigen Richtungen an das ZA anlagern, in denen die *Ladungsdichte des ZA* ihren größten Wert besitzt. Sollte diese Forderung die Molekülstruktur noch nicht festlegen, so lagern sich die AA wegen der Forderung $\Omega_4^{(n)} \to$ Max. in *zweiter* Näherung in solchen Richtungen an das ZA an, daß die Korrelationsfunktion ihren maximalen Wert besitzt. Nach den an [*1*] anschließenden heuristischen Überlegungen von LENNARD-JONES ist die Molekülstruktur allein durch die zweite Forderung bestimmt.

Wie es sein muß, stimmt für den speziellen Fall des C einer der sechs Terme, aus denen sich unser $\Omega_4^{(n)}$ im Falle sp^3 additiv zusammensetzt, bis auf die Bezeichnungsweise mit der von LENNARD-JONES explizit angegebenen Korrelationsfunktion überein.

In den zugehörigen vierfachen Austauschintegralen vertauscht nach (4.26), (4.17) ein Valenzelektron des ZA mit einem Elektron des *einen* AA (z.B. V) seinen Platz, und gleichzeitig ein zweites Valenzelektron des ZA mit dem Elektron eines *anderen* AA (z.B. W) seinen Platz, während sich die übrigen $n-2$ Valenzelektronen des ZA *irgendwo* am ZA befinden. Es ist daher auch von dieser Seite her verständlich, daß sich die AA derartig an das ZA anlagern, daß diese Art des Elektronenaustausches möglichst wahrscheinlich ist, d.h., daß die Korrelationsfunktion ihren größten Wert besitzt.

Nur im Falle, daß das ZA $n=2$ Valenzelektronen besitzt, ist die Korrelationsfunktion und somit unser $\Omega_4^{(n)}$ mit $\tilde{Z}^2$ identisch, weil in diesem Spezialfall die Integrationen in (6.2) entfallen [vgl. auch (5.9)]. Falls bei einem solchen Molekültyp die Größe $\Omega_2^{(2)}$ winkelunabhängig ist wie im Falle p^2, so lagern sich die AA in denjenigen Richtungen an das ZA an, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Z^2 der Valenzelektronen des ZA ihren größten Wert besitzt, in *voller* Übereinstimmung mit [*1*]. In den Fällen $n>2$ sind die Größen $\Omega_2^{(n)}$ bzw. $\Omega_4^{(n)}$, welche die Molekülstruktur festlegen, nach (5.6), (5.7), (5.8), (5.10), (5.11) von $\tilde{Z}^2$ verschieden. Wenn man daher von dem soeben zitierten Molekültyp p^2 absieht, so wären zwar *streng* genommen nicht wie in [*1*] angegeben die Richtungen mit maximalem $\tilde{Z}^2$ aufzusuchen, sondern die entsprechenden Richtungen von $\Omega_2^{(n)}$ bzw. $\Omega_4^{(n)}$.

Bei unseren fünf Molekültypen stimmen jedoch die Richtungen, in denen $\tilde{Z}^2$ und $\Omega_2^{(n)}$ bzw. $\Omega_4^{(n)}$ ihren maximalen Wert besitzen, *genau* überein. Das liegt daran, daß die Funktionen $\tilde{Z}^2$ und $\Omega_2^{(n)}$ bzw. $\Omega_4^{(n)}$ wesensverwandt sind, indem ja $\Omega_2^{(n)}$ bzw. $\Omega_4^{(n)}$ nach (5.6), (5.7), (5.8), (5.10), (5.11) aus $\tilde{Z}^2$ durch Integration hervorgeganfen sind. Zwei solche Funktionen besitzen stets an derselben Stelle oder nahezu an derselben Stelle ihr

Maximum. Aus diesem Grunde kommt es bei der Berechnung der Struktur des aufgelockerten Moleküls *praktisch* stets auf die Beurteilung der *Richtungen* an, *für die* $\widetilde{Z}^2$ *maximalen Wert annimmt*, wie in [*1*] behauptet wurde.

b) Die Arbeit von ZIMMERMANN *und* VAN RYSSELBERGHE [*8*]. Der Grund, warum die Energie des aufgelockerten Moleküls in sehr ähnlicher Weise von den Atomrichtungen abhängt wie $\widetilde{Z}^2$ von den Richtungen der Valenzelektronen des ZA, liegt darin, daß auf Grund von (4.3) bei den zur Energieberechnung führenden Winkelintegrationen $d\mathfrak{r}_i^0$ gewisse Elektronenrichtungen in $\widetilde{Z}^2$ durch Atomrichtungen ersetzt und über die restlichen Elektronenrichtungen integriert wurde. Der Zusammenhang zwischen Molekülenergie und $\widetilde{Z}^2$ trat in dieser Arbeit deshalb so deutlich hervor, weil wir solche spezielle Darstellungen von Z (vgl. Tabelle 1) benutzt hatten, in welchen die *Elektronenvektoren* $\mathfrak{r}_i^0$ *explizit auftraten*. Demgegenüber stehen ZIMMERMANN und VAN RYSSELBERGHE [*8*] auf dem Standpunkt, daß diese Vektordarstellung unzweckmäßig sei und haben die Vektoren $\mathfrak{r}_i^0$ in den von mir zuvor angegebenen Formeln durch die zugehörigen beiden räumlichen Winkel Θ_i, Φ_i ausgedrückt. Nach der soeben durchgeführten Methode der Energieberechnung erscheint es jedoch äußerst zweifelhaft, ob 1. die Darstellung von ZIMMERMANN und VAN RYSSELBERGHE zweckmäßiger ist, und ob 2. in [*8*] überhaupt nennenswerte Gedankengänge enthalten sind, die über meine Arbeit [*1*] hinausgehen. Wegen der hier angeschnittenen Prioritätsfrage vgl. [*9*], [*10*].

c) Die Winkelabhängigkeit von $J_0^{(n)}$. Läßt man das F in (4.28) ungeändert stehen, so stellt (4.28) die COULOMB-Energie unseres Systems dar, die sich [außer dem bisher allein berücksichtigten positiven inneratomaren Anteil (4.29)] additiv zusammensetzt aus: 1. der COULOMBschen Wechselwirkungsenergie zwischen den AA, und 2. der COULOMB-Energie zwischen dem ZA und den AA. Den Anteil 1. lassen wir mit ähnlicher Begründung fort wie auf S. 526. Der Anteil 2. nimmt bekanntlich stets seinen tiefsten Wert dann an, wenn sich die AA in den Richtungen *maximaler Ladungsdichte* an das ZA anlagern. Nach Unterabschnitt a) sind dies die Richtungen, in denen der winkelabhängige Teil $\Omega_2^{(n)}$ von $J_2^{(n)}$ seinen maximalen Wert annimmt. Da wir diese Richtungen bereits in Tabelle 2 aufgesucht hatten, so beeinflußt die nachträgliche Berücksichtigung der (ohnehin schwachen) COULOMBschen Wechselwirkung zwischen dem ZA und den AA die Molekülstruktur in keiner Weise.

d) Die Fortlassung der verallgemeinerten Überlappungsintegrale $J_{2\varrho}^{(n)}$ $(\varrho > 0)$ *bei Bestimmung der Molekülstruktur* [vgl. hierzu den auf (5.2) folgenden Text] läßt sich sehr einfach für den im aufgelockerten Molekül unter allen Umständen (im realen Molekül im allgemeinen) vorliegenden Fall

begründen, daß das positive inneratomare COULOMB-Integral $\{J_0^{(n)}\}_{\text{innen}}$ [vgl. (4.29)], welches die Größenordnung der 1. Ionisierungsspannung des ZA (etwa 13 eV) besitzt, größer ist als der Absolutbetrag der restlichen negativen Glieder des Zählers von (3.2), d.h. roh gesprochen der gesamten Bindungsenergie des Moleküles. Dann ist der gesamte Zähler von (3.2) positiv; und da jedes einzelne Glied des Nenners ebenfalls positiv ist, fällt also der gesamte Energieausdruck (3.2) positiv aus. Da die im Nenner stehenden verallgemeinerten Überlappungsintegrale $\bar{J}_{2\varrho}^{(n)}$ in gleicher Weise von den Atomrichtungen abhängen wie die verallgemeinerten Austauschintegrale $J_{2\varrho}^{(n)}$ des Zählers*, so nimmt der Nenner automatisch bei denjenigen Lagen der AA seinen *größten* Wert an, bei denen der Zähler den von uns in den Tabellen 2 und 3 aufgesuchten *tiefsten* Wert annimmt. Wegen $E > 0$ *braucht demnach zur Bestimmung des Energieminimums nur das Minimum des Zählers von (3.2) aufgesucht zu werden*, wie im § 5 verfahren wurde.

e) Der Achsenvektor $\mathfrak{c}^0$ *als* RITZ-*Parameter.* In den drei Fällen $s\mathfrak{p}$, $s\mathfrak{p}^2$, $\mathfrak{p}^2$ enthält die Eigenfunktion des ZA (vgl. Tabelle 1) und somit auch die Moleküleigenfunktion (2.6) noch einen Achsenvektor $\mathfrak{c}^0$. Da dieser beim isoliert gedachten ZA (in [*1*]) zunächst willkürlich wählbar war, so ist $\mathfrak{c}^0$ jetzt im Rahmen unseres Molekülproblems als RITZ-*Parameter* (in Vektorform) anzusehen. Damit unser Ansatz (2.6) eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung des gesamten aufgelockerten Moleküls im Sinne eines RITZschen Variationsverfahrens ist, muß die Molekülenergie E bei *beliebiger* Variation dieser Achsenrichtung ihren tiefsten Wert annehmen, und zwar bei *beliebiger* Lage der AA. Durch diese sog. „RITZ*sche Achsenforderung*" ist der Achsenvektor $\mathfrak{c}^0$ bei diesen drei Molekültypen völlig bestimmt, kann also durch die (zunächst willkürlich vorgebbaren) Richtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$ der AA ausgedrückt werden.

Bei unseren fünf Molekültypen ist die RITZsche Achsenforderung mit der Forderung identisch, daß $\Omega_2^{(n)} \to$ Max bei beliebig fest vorgegebenen Atomrichtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, $\mathfrak{w}^0$. Im Falle p^2 ergibt sich so nach Tabelle 2 der Wert $\mathfrak{c}^0 = [\mathfrak{u}^0\,\mathfrak{v}^0]/|[\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0]|$ für $\mathfrak{c}^0$. Durch Einsetzen dieses Wertes in die Spalten 2 der Tabelle 2 und 3 erhält man so $\Omega_2^{(2)} = 1 + 1$ bzw. $\Omega_4^{(2)} = [\mathfrak{u}^0\mathfrak{v}^0]^2$ für den winkelabhängigen Teil von $J_2^{(2)}$ bzw. $J_4^{(2)}$ bei eliminiertem Achsenvektor.

Unser Verfahren des § 5, das diese RITZschen Achsenforderung zunächst nicht beachtete, ist jedoch beim vorliegenden Problem der Moleküls*truktur* erlaubt, wo allein der tiefste Wert der gesamten Molekülenergie (3.2) aufgesucht wird. Denn nicht nur die soeben betrachtete spezielle Vektorfunktion $\frac{3}{2}\{[\mathfrak{c}^0\,\mathfrak{u}^0]^2 + [\mathfrak{c}^0\,\mathfrak{v}^0]^2\}$ (vgl. Tabelle 2), sondern jede beliebige Funktion $F(\mathfrak{c}^0, \mathfrak{u}^0, \mathfrak{v}^0)$ der drei unabhängigen Richtungen $\mathfrak{c}^0$, $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$ besitzt in den *gleichen* Richtungen ihr Extremum wie die Funktion G der zwei unabhängigen Richtungen $\mathfrak{u}^0$, $\mathfrak{v}^0$, die durch Elimination des Achsenvektors $\mathfrak{c}^0$ mittels der RITZschen Achsenforderung $\partial F/\partial \mathfrak{c}^0 = 0$

* Vgl. den auf (4.27) folgenden Text.

aus F hervorgegangen ist. Da es bedeutend einfacher ist, die Molekülstruktur nach dem Verfahren zu bestimmen, das die RITZsche Achsenforderung zunächst unbeachtet läßt, so haben wir dieses im § 5 in Anwendung gebracht.

f) Vergleich mit der Methode von SLATER-PAULING. Der erste schwache Punkt der elementaren SLATER-PAULINGschen Theorie [*4*] ist der Umstand, daß sie den Winkel zwischen zwei Achsenvektoren $\mathfrak{a}^0$, $\mathfrak{b}^0$ des ZA (der gleich dem Winkel zwischen den zugehörigen AA gesetzt wird), nur durch die *Orthogonalitätsforderung* festlegen kann, gegen deren Gültigkeit der Verfasser in [*3*] erhebliche Einwände erhoben hatte. Diese Schwierigkeit entfällt in unserer Theorie, weil in ihr *kein* oder nur *ein* (unwesentlicher) Achsenvektor $\mathfrak{c}^0$ auftritt.

Der zweite schwache Punkt der elementaren SLATER-PAULINGschen Theorie besteht darin, daß sich der (in den Eigenfunktionen des ZA auftretende) Hybridisierungsparameter λ nur durch die *Forderung der maximalen Überlappung* festlegen läßt. Die „maximale Überlappung" ist aber kein scharf definierbarer Begriff. Ferner ist es beim Ausbau der elementaren Theorie zu einer Theorie des gesamten Moleküles bei SLATER-PAULING in vielen Fällen (sp, sp^2, sp^3) nicht ersichtlich, inwiefern das (tatsächlich gesuchte) Minimum der Molekülenergie dem Maximum der Überlappung entspricht, insbesondere dann nicht, wenn bei der Festlegung von λ die Anregungsenergie des ZA mit in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden muß (vgl. hierzu [*3*]).

Dagegen läßt sich der von unserer elementaren Theorie [*1*] verwendete Begriff „maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen des ZA" völlig *scharf definieren*. Das liegt hauptsächlich daran, daß bei uns überhaupt kein Hybridisierungsparameter λ auftritt, bei dessen genauen Festlegung die elementare SLATER-PAULINGsche Theorie in Schwierigkeiten gerät. Ferner läuft bei uns die Berechnung des Minimums der Molekülenergie *exakt* auf die Berechnung der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen des ZA hinaus. Die in dieser Arbeit entwickelte *verfeinerte* Theorie der gewinkelten Valenz gibt also genau das wieder, was die *elementare* Theorie [*1*] behauptete. Dieser Vorteil ist allerdings dadurch erkauft, daß sich unsere Betrachtungen (im Gegensatz zu SLATER-PAULING) auf das *aufgelockerte* Molekül beschränkten. (Wegen Verallgemeinerung unserer Betrachtungen auf das *wirkliche* Molekül vgl. allerdings S. 519, Absatz 2.)

Mathematischer Anhang.

Berechnung der Molekülenergie als Funktion der verallgemeinerten Austausch- und Überlappungsintegrale [Rechnerische Begründung von (3.2)].

Es mögen a_i, b_j, c_k, ... die von den Elektronen i, j, k besetzen Einelektronen-Eigenfunktionen des ZA bedeuten. Beispielsweise lauten diese im Fall p^3:

$$a_i = (\mathfrak{a}^0\,\mathfrak{r}_i^0)\,f(r_i), \qquad b_j = (\mathfrak{b}^0\,\mathfrak{r}_j^0)\,f(r_j), \qquad c_k = (\mathfrak{c}^0\,\mathfrak{r}_k^0)\,f(r_k) \tag{a, 1}$$

mit $\mathfrak{a}^0$, $\mathfrak{b}^0$, $\mathfrak{c}^0$ als Achsenvektoren. Die aus ihnen gebildete *Eigenfunktion des gesamten n-wertigen ZA* ist dann in dem bei HEITLER-RUMER vorliegenden Fall, daß das ZA maximal möglichen Spin besitzt, die zugehörige HEISENBERG-SLATER-*Determinante*

$$Z_{ijk} = \begin{vmatrix} a_i & b_i & c_i \\ a_j & b_j & c_j \\ a_k & b_k & c_k \end{vmatrix}. \tag{a, 2}$$

Im Spezialfall p^3 erhält man durch Einsetzen von (a, 1) in (a, 2) den Wert der Spalte 3 von Tabelle 1. Hierbei ist der unwesentliche konstante Faktor $(\mathfrak{a}^0[\mathfrak{b}^0\mathfrak{c}^0])$ fortgelassen worden (vgl. hierzu [*1*], speziell Formeln (1.6), (1.7)].

Die gesamte *Moleküleigenfunktion* Ψ läßt sich im Ortsraum (vgl. hierzu § 2, 2. Absatz) darstellen einerseits als eine gewisse Linearkombination von $\binom{2n}{n}$ $(=20)$ Gliedern, deren jedes das Produkt zweier $n\,(=3)$-reihiger Determinanten ist. Die erste Determinante enthält die Indizes $1, 2, \ldots, n$ der Elektronen mit aufwärts, die zweite Determinante die Indizes $n+1, n+2, \ldots, 2n$ der Elektronen mit abwärts gerichtetem Spin*. Ein solches willkürlich herausgegriffenes Glied lautet

$$\begin{vmatrix} a_1 & v_1 & c_1 \\ a_2 & v_2 & c_2 \\ a_3 & v_3 & c_3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} u_4 & b_4 & w_4 \\ u_5 & b_5 & w_5 \\ u_6 & b_6 & w_6 \end{vmatrix} \equiv |a\,v\,c| \cdot |u\,b\,w|. \tag{a, 3}$$

Die Abkürzung $|a\,v\,c| \cdot |u\,b\,w|$ usw. bedeutet hier und im folgenden stets, daß die erste (zweite) Determinante die aufwärts (abwärts) gerichteten Indizes enthält. Die übrigen $\binom{2n}{n} - 1$ Determinantenprodukte gehen hieraus hervor, indem die $2n$ *Eigenfunktionen* a, b, c, u, v, w auf alle möglichen Weisen auf beide n-reihigen Determinanten verteilt werden. Da jedes *einzelne* Glied [z.B. (a, 3)] der Linearkombination dem PAULI-Prinzip genügt, so wollen wir hierbei von „PAULI-*Darstellung der Moleküleigenfunktion* Ψ" sprechen.

Die $\binom{2n}{n}$ zunächst noch willkürlichen Koeffizienten der PAULI-Darstellung bestimmen sich völlig aus zwei Forderungen I und II, nämlich:

I. Das gesamte Molekül soll den Gesamtspin $S^2 = 0$ *besitzen.* Nach RUMER [*11*] läßt sich dann die Moleküleigenfunktion Ψ als gewisse Linearkombination von $\frac{(2n)!}{2n \cdot n!}$ BOND-*Eigenfunktionen* φ darstellen, von denen allerdings nur $\frac{(2n)!}{(n+1)!\,n!}$ $(=5)$ linear unabhängig sind. In einer BOND-Eigenfunktion sind je zwei der $2n$ Atom-Eigenfunktionen gepaart, beispielsweise a mit u, b mit v, und c mit w. Unter Verwendung der Abkürzungen (a, 3) lautet die zugehörige BOND-Eigenfunktion

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{au,bv,cw} = {} & |abc| \cdot |uvw| + |ubc| \cdot |avw| + |uvc| \cdot |abw| + |avc| \cdot |ubw| + \\ & + |avw| \cdot |ubc| + |uvw| \cdot |abc| + |ubw| \cdot |avc| + |abw| \cdot |uvc|. \end{aligned}\right\} \tag{a, 4}$$

Jede BOND-Eigenfunktion besteht aus $2^n (=8)$ Summanden. Jeder Summand geht aus dem vorangegangenen dadurch hervor, daß je zwei der gepaarten Atom-

* Im folgenden der Kürze halber „aufwärts und abwärts gerichtete Indizes" genannt.

Eigenfunktionen vertauscht werden. Speziell ging das 2. Glied in (a, 4) aus dem ersten durch Vertauschung von a mit u hervor. (Wenn man die sonst übliche Darstellung der BOND-Eigenfunktionen *mit* Spinfunktionen wählt [*12*], so muß bei jeder solchen Vertauschung auch das Vorzeichen umgedreht werden.)

Die übrigen $\frac{(2n)!}{2n \cdot n!} - 1$ möglichen BOND-Eigenfunktionen gehen aus der willkürlich herausgegriffenen (a, 4) durch Umbenennung der Atom-Eigenfunktionen hervor. Durch dieses RUMERsche Verfahren ist die Anzahl der willkürlichen Koeffizienten beim Aufbau der Moleküleigenfunktion von $\binom{2n}{n}$ $(= 20)$ auf $\frac{(2n)!}{(n+1)!\,n!}$ $(= 5)$ reduziert worden.

Diese restlichen Koeffizienten werden nun durch die *Forderung II* völlig festgelegt, daß beim Näherungsstandpunkt von HEITLER-RUMER *das Zentralatom den maximal möglichen Spin besitzt.* Wegen (a, 2) ist die Molekül-Eigenfunktion dann auch in der äußerlich von der PAULI-Darstellung verschiedenen Form (2.2) darstellbar, nämlich durch SLATER-Determinanten des ZA. Wir nennen dies die „*ZA-Darstellung der Molekül-Eigenfunktion* Ψ". Denkt man sich in (2.2) für Z den Wert (a, 2) eingesetzt, so wechselt ersichtlich die HEITLER-RUMERsche Molekül-Eigenfunktion bei Vertauschung zweier Eigenfunktionen a, b, c des ZA ihr Vorzeichen. Wenn man daher wiederum Ψ als Linearkombination von BOND-Eigenfunktionen darstellen will (PAULI-Darstellung), so genügt es daher, eine Linearkombination mit dieser Eigenschaft anzugeben. Diese Linearkombination erhält man ersichtlich dadurch, daß man von (a, 4) ausgeht und sodann jeden Summanden aus dem vorangegangenen durch Vertauschung zweier Eigenfunktionen des ZA und durch Vorzeichenumkehr hervorgehen läßt. Die aus $n!$ $(= 6)$ BOND-Eigenfunktionen bestehende Molekül-Eigenfunktion Ψ lautet dann in der PAULI-Darstellung

$$\left.\begin{aligned} \Psi = \varphi_{au,bv,cw} - \varphi_{au,cv,bw} \\ - \varphi_{bu,av,cw} + \varphi_{bu,cv,aw} \\ + \varphi_{cu,av,bw} - \varphi_{cu,bv,aw}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(a, 5)}$$

Da auf Grund von (a, 4)

$$\varphi_{au,bv,cw} \equiv \varphi_{ua,bv,cv} \equiv \varphi_{ua,vb,cw} \equiv \cdots \qquad \text{(a, 6)}$$

so ginge ersichtlich der gesamte Ausdruck (a, 5) auch dadurch aus dem ersten Glied hervor, daß nicht zwei Eigenfunktionen a, b, c des ZA, sondern *zwei Eigenfunktionen* u, v, w *der AA vertauscht* werden. Deshalb *wechselt die Molekül-Eigenfunktion* Ψ *ebenfalls ihr Vorzeichen bei Vertauschung zweier AA.*

Dieses Ergebnis wenden wir jetzt auf die ZA-Darstellung (2.2) von Ψ an: Bei dem dort vorliegenden Produktansatz für die Eigenfunktionen u, v, w des ZA bedeutet dies, daß sich alle Produkte $u_i\, u_j\, u_k$, bei denen die Indizes i, j, k der AA unter sich permutiert werden, in der *in* (2.6) *angegebenen Weise zur Determinante des Außensystems* (2.3) *zusammenfassen lassen.* Die Summe (2.6) besteht aus $\binom{2n}{n}$ $(= 20)$ Gliedern. Im Gegensatz zu (a, 3) befriedigt im allgemeinen nicht das *einzelne* Glied der ZA-Darstellung das PAULI-Prinzip.

Um die zunächst noch unbekannten Koeffizienten α_{ijk} der ZA-Darstellung (2.6) zu bestimmen, führe man vorübergehend folgende Umbenennung der Eigenfunktionen ein:

$$\left.\begin{aligned} a \to G^{(1)}, \quad b \to G^{(2)}, \quad c \to G^{(3)}, \ \ldots, \\ u \to G^{(n+1)}, \quad v \to G^{(n+2)}, \quad w \to G^{(n+3)}, \ \ldots, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(a, 7)}$$

bei welcher die oberen Indizes die verschiedenen Eigenfunktionen unterscheiden.

Setzt man nun in (a, 5) für die BOND-Eigenfunktionen die Werte (a, 4) ein, so erhält man die folgende PAULI-Darstellung von Ψ:

$$\Psi = \sum_{(i,j,k)} \beta_{ijk} \, |G^{(i)} G^{(j)} G^{(k)}| \cdot |G^{(i')} G^{(j')} G^{(k')}|, \tag{a, 8}$$

wobei die β_{ijk} jetzt als *bekannte* ganze Zahlen angesehen werden können. Für unsere Zwecke der Energieberechnung ist es allerdings nicht erforderlich, diese Zahlen explizit anzugeben. Im Gegensatz zu (2.6), wo über die *Elektronen*indizes summiert wurde, geschieht die Summation in (a, 8) über die (oberen) Indizes der *Eigenfunktionen* (a, 7).

Man denke sich sowohl die einzelne in der ZA-Darstellung (2.6) als auch die einzelne in der PAULI-Darstellung (a, 8) auftretende Determinante in ihre einzelnen Glieder zerlegt und sodann je zwei zusammengehörige Determinanten ausmultipliziert, so daß sowohl (2.6) als auch (a, 8) als Linearkombination von Produkten von je $2n$ $(=6)$ Einelektronen-Atomeigenfunktionen anzusehen sind. Dann können die PAULI- und die ZA-Darstellung nur dann identisch sein, wenn die Koeffizienten jedes solchen Produktes übereinstimmen. Das führt auf $(2n)$! Beziehungen zwischen den unbekannten Koeffizienten α_{ijk} der ZA-Darstellung und den bekannten Koeffizienten β_{ijk} der PAULI-Darstellung, von denen nur die $\binom{2n}{n}$ Beziehungen

$$\alpha_{ijk} = \beta_{ijk} \tag{a, 9}$$

interessieren. Die übrigen hier nicht hingeschriebenen Beziehungen besagen nichts weiter, als daß gewisse α unter einander gleich sind, weil die zugehörigen β unter einander gleich sind, nämlich alle α mit der gleichen Anzahl von aufwärts gerichteten Indizes. Nach (2.6) faßt eine solche α-Gruppe alle Zustände des ZA mit fester z-Komponente des Spins zusammen. Denn ersichtlich charakterisiert nach (2.6) ein Koeffizient α_{ijk}, der μ aufwärts und ν abwärts gerichtete Elektronenindizes enthält einen Zustand des ZA mit z-Komponente des Spins $\frac{1}{2}\hbar\,(\mu-\nu)$. Die Beziehung (a, 9) mache sich der Leser zunächst am allereinfachsten Falle $n=2$ klar, wo an Stelle von (a, 5) tritt

$$\Psi = \varphi_{au,\,bv} - \varphi_{bu,\,av}.$$

(a, 9) besagt nun, daß man von der (bekannten) PAULI-Darstellung (a, 5) bzw. (a, 8) zur ZA-Darstellung (2.6) dadurch gelangt, daß im gesamten Ausdruck (a, 8) an Stelle jedes Produktes $|G^{(i)} G^{(j)} G^{(k)}| \cdot |G^{(i')} G^{(j')} G^{(k')}|$ das Produkt $Z_{ijk} A_{i'j'k'}$ tritt. Die *Elektronenindizes* von Z bzw. A der ZA-Darstellung sollen hiernach *mit den Funktionsindizes* i, j, k bzw. i', j', k' der ersten bzw. zweiten Determinante der PAULI-Darstellung übereinstimmen. In unserer ursprünglichen Bezeichnungsweise bedeutet dies, daß beispielsweise

$$Z_{423} A_{156} \text{ an die Stelle von } |ubc| \cdot |avw| \tag{a, 10}$$

treten soll.

Es ist in diesem Zusammenhang zweckmäßig, jeder einzelnen BOND-Eigenfunktion (a, 4) mittels des soeben angegebenen Schemas (a, 9) bzw. (a, 10) eine sog. *konjugierte Funktion* Φ zuzuordnen. Beispielsweise wird der willkürlich herausgegriffenen BOND-Eigenfunktion (a, 4) $\varphi_{au,\,bv,\,cw} \equiv \varphi_{G^{(1)} G^{(4)},\, G^{(2)} G^{(5)},\, G^{(3)} G^{(6)}}$ die folgende konjugierte Funktion

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{14,25,36} = {} & \underset{(\frac{3}{2})}{Z_{123} A_{456}} + \underset{(\frac{1}{2})}{Z_{423} A_{156}} + \underset{(-\frac{1}{2})}{Z_{453} A_{126}} + \underset{(\frac{1}{2})}{Z_{153} A_{426}} + \\ & + \underset{(-\frac{1}{2})}{Z_{156} A_{423}} + \underset{(-\frac{3}{2})}{Z_{456} A_{123}} + \underset{(-\frac{1}{2})}{Z_{426} A_{153}} + \underset{(\frac{1}{2})}{Z_{126} A_{453}} \end{aligned}\right\} \tag{a, 11}$$

zugeordnet, die ebenfalls aus 2^n Gliedern besteht. In (a, 11) bedeuten die Ziffern in Klammern die z-Komponente des Spins des ZA. Die Indexbezeichnung ist so gewählt, daß zwei in φ gepaarten Eigenfunktionen $a \equiv G^{(1)}$ und $u \equiv G^{(4)}$ in Φ die beiden „gepaarten" Elektronen 1 und 4 entsprechen. In (a, 11) steht deshalb von zwei „gepaarten" Indizes wie 1 und 4 stets der eine am ZA, der andere am Außensystem. Ersichtlich enthält die Summe (a, 11) *alle nur denkbaren* Möglichkeiten, zwei gepaarte Elektronen auf ZA und Außensystem zu verteilen. Hieraus ziehen wir die *Folgerung*:

Jedes Z_{ijk}, das nicht in der Darstellung (a, 11) der konjugierten Funktion Φ auftritt, muß in seinem Indextripel i, j, k mindestens zwei Indizes besitzen, die in der konjugierten Funktion (a, 11) gepaart sind.

Wegen (a, 6) ist ferner

$$\Phi_{14,25,36} \equiv \Phi_{41,25,36} \equiv \Phi_{41,52,36} \equiv \cdots. \tag{a, 12}$$

Nach (a, 5), (a, 9) geht die gesamte Molekül-Eigenfunktion Ψ aus der speziellen konjugierten Funktion (a, 11) hervor, indem zu (a, 11) $n! - 1$ Terme (mit abwechselndem Vorzeichen) addiert werden, die jeweils aus dem vorangegangenem Term durch Vertauschung zweier aufwärts gerichteter Elektronenindizes hervorgegangen sind. Deshalb läßt sich Ψ folgendermaßen durch konjugierte Funktionen ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned}\Psi = \Phi_{14,25,36} - \Phi_{14,35,26} - \Phi_{24,15,36} + \\ + \Phi_{24,35,16} + \Phi_{34,15,26} - \Phi_{34,25,16}.\end{aligned}\right\} \tag{a, 13}$$

Wie sich sogleich erweisen wird, treten bei der Berechnung der Energie (3,2) Integrale des Typs

$$Q = \int Z_{ijk} A_{i'j'k'} \underline{H} \Phi_{\alpha\alpha', \beta\beta', \gamma\gamma'} d\tau, \quad d\tau = d\tau_1 \ldots d\tau_{2n} \tag{a, 14}$$

auf. Wir beweisen den *Satz*:

a) Das Integral (a, 14) verschwindet, wenn das beim ersten Faktor Z_{ijk} auftretende Indextripel i, j, k in der Darstellung (a, 11) der konjugierten Funktion $\Phi_{\alpha\alpha', \beta\beta', \gamma\gamma'}$ bei keinem Z auftritt.

b) Anderenfalls ist der Wert des Integrales

$$Q = \sum_{\varrho=0}^{n} \binom{n}{\varrho} J_{2\varrho}^{(n)}. \tag{a, 15}$$

Hierin bedeuten $J_{2\varrho}^{(n)}$ die in (3.1) definierten verallgemeinerten Austauschintegrale.

Beweis von a). Wegen der auf der vorigen Seite gezogenen Folgerung enthält der erste Faktor Z_{ijk} von (a, 14) mindestens zwei Indizes $\tilde{i}, \tilde{j}$, die in der (hinter dem $\underline{H}$-Operator stehenden) konjugierten Funktion Φ gepaart sind. Wegen des Determinantenansatzes (a, 2) ist Z antimetrisch in bezug auf diese herausgegriffenen Indizes $\tilde{i}$ und $\tilde{j}$. Da der Faktor $A_{i'j'k'}$ das herausgegriffene Indexpaar $\tilde{i}, \tilde{j}$ überhaupt nicht enthält, so ist

α) der erste Faktor $Z \cdot A$ des Integranden von (a, 14) antimetrisch in bezug auf $\tilde{i}$ und $\tilde{j}$.

Wegen (a, 12) ist andererseits stets

β) die konjugierte Funktion Φ symmetrisch in bezug auf die herausgegriffenen gepaarten Indizes $\tilde{i}$ und $\tilde{j}$.

Da der HAMILTON-Operator symmetrisch in bezug auf alle Elektronenkoordinaten ist, so folgt aus α und β, daß sich bei der Integration über $d\tau_{\tilde{i}}\, d\tau_{\tilde{j}}$ für (a, 14) der Wert 0 ergeben muß, was zu zeigen war.

Beweis von b). Durch Umnumerierung der Integrationsvariablen kann zunächst stets erreicht werden, daß hinter dem $\underline{H}$-Operator stets die spezielle konjugierte Funktion (a, 11) zu stehen kommt. Dann sind zwei Fälle zu unterscheiden:

α) Der erste Faktor im Integranden von (a, 14) lautet $Z_{123} A_{45}$, ist also mit dem ersten Term der rechten Seite von (a, 11) identisch. Dieser Term stellt einen Zustand des ZA mit maximal möglicher z-Komponente des Spins $\frac{3}{2} \cdot \hbar$ dar. Nun lassen sich ersichtlich die 2^n Glieder der rechten Seite von (a, 11) in $n+1$ $(=4)$ Gruppen einteilen. Die ϱ-te Gruppe besteht aus $\binom{n}{\varrho}$ Gliedern, deren jedes einen Zustand des ZA mit z-Komponente des Spins $\hbar\left(\frac{n}{2} - \varrho\right)$; $\varrho = 0, 1, 2, \ldots, n$ darstellt. Ersichtlich gibt nun das Matrixelement zwischen $Z_{123} \cdot A_{456}$ und einem Glied der ϱ-ten Gruppe der konjugierten Funktion (a, 11) gerade das 2ϱ-fache verallgemeinerte Austauschintegral $J_{\varrho}^{(n)}$ und zwar mit *positiven* Vorzeichen. Da die ϱ-te Gruppe von (a, 11) genau $\binom{n}{\varrho}$ Glieder enthält, so ist b) für den Unterfall α bewiesen.

β) Wir haben nun noch den Ausdruck (a, 15) für den Fall zu berechnen, daß $(i, j, k) \neq (1, 2, 3)$, daß aber Z_{ijk} in der Darstellung (a, 11) der konjugierten Funktion auch tatsächlich vorkommt, also beispielsweise den Ausdruck

$$\int Z_{423}\, A_{156}\, \underline{H}\, \Phi_{14,25,36}\, d\tau. \tag{a, 16}$$

Man kann nun stets die Integrationsvariablen so umnumerieren, daß man alle in Z_{ijk} $(=Z_{423})$ enthaltenen Indizes $\tilde{i}$, die größer als n sind, durch ihren komplementären Index $\tilde{i} - n$ ersetzt und umgekehrt [also im herausgegriffenen Beispiel (a, 16) den Index 4 in 1 und den Index 1 in 4 umnumeriert]. Nach (a, 11) werden durch diesen Prozeß im Faktor $\Phi_{14,25,36}$ stets zwei gepaarte Indizes (1 und 4) miteinander vertauscht, so daß der zweite Faktor $\Phi_{14,25,36}$ in (a, 16) hierbei wegen (a, 12) ungeändert bleibt, während der erste Faktor von (a, 16) in $Z_{123} \cdot A_{456}$ übergeht. Man erhält also genau wieder den im vorigen Absatz errechneten Wert (a, 15). Damit ist der Satz vollständig bewiesen.

Da Ψ nach (a, 13) als Summe von $n!$ $(=6)$ konjugierten Funktionen (a, 11) darstellbar ist, und jede konjugierte Funktion Φ ihrerseits nach (a, 11) die Summe von Produkten $Z_{ijk} \cdot A_{i'j'k'}$ ist, so ist der Zähler von (2.1) als Summe von Ausdrücken des Typs (a, 14) darstellbar. Nach (a, 15) ist der Zähler von (2.1) bis auf einen belanglosen ganzzahligen Proportionalitätsfaktor σ gleich der rechten Seite von (a, 15). Mit der gleichen Begründung ist der Nenner von (2.1) gleich

$$\sigma \cdot \sum_{\varrho=0}^{(n)} \binom{n}{\varrho} \overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$$

mit dem *gleichen* σ, wobei die $\overline{J_{2\varrho}^{(n)}}$ die verallgemeinerten Überlappungsintegrale sind. Bei der Quotientenbildung (2.1) fällt das σ heraus, und es ergibt sich für die Molekülenergie als Funktion der verallgemeinerten Austausch- und Überlappungsintegrale der im Text angegebene Wert (3.2).

Literatur.

[*1*] ARTMANN, K.: Z. Naturforsch. **1**, 426 (1946). — [*2*] HEITLER, W., u. G. RUMER: Z. Physik **68**, 12 (1931). — [*3*] ARTMANN, K.: Z. Physik **141**, 445 (1955). — [*4*] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **37**, 481 (1931); **38**, 1109 (1931). — PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931). — Phys. Rev. **37**, 1185 (1931). — The Nature of the Chemical, Bond, New York 1939. — [*5*] HEITLER, W., and F. LONDON: Z. Physik **44**, 455 (1927). — [*6*] VAN VLECK, J., and A. SHERMAN: Rev. Mod. Phys. **7**, 201 (1935). — [*7*] LENNARD-JONES, J. E.: J. Chem. Phys. **20**, 1024 (1952). — [*8*] ZIMMERMANN, H. K., and P. VAN RYSSELBERGHE: J. Chem. Phys. **17**, 598 (1949). — [*9*] COULSON, C. A.: Ann. Rev. Phys. Chem. **3**, 1 (1952), speziell S. 8. — [*10*] ZIMMERMANN, H. K., and P. VAN RYSSELBERGHE: J. Chem. Phys. **21**, 381 (1953). — [*11*] RUMER, G.: Göttinger Nachr. **1932**, 377. — [*12*] EYRING, H., J. WALTER u. G. E. KIMBALL: Quantum Chemistry, S. 234, New York 1954.

Professor Dr. K. ARTMANN, Hamburg,
Institut für Theoretische Physik der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 544—557 (1955).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Münster.

Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden.

II. Berechnung der Elektronenbremsung; numerische Ergebnisse.

Von

REINHARD VEELKEN.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. Mai 1955.)

Die im ersten Teil der Arbeit abgeleiteten Formeln werden dazu benutzt, die das Verhalten des Elektrons im Kristall charakterisierenden Funktionen und die Durchschlagsfeldstärke zu berechnen. Der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen erlaubt Rückschlüsse auf die effektive Masse des Elektrons. In einem Anhang wird der Einfluß der Gebiete in unmittelbarer Kernnähe auf die Bremsung des Leitungselektrons untersucht.

*4. Berechnung der Funktionen B, $1/\tau$, D.**

Wir haben jetzt (3.1) und (3.14) in (1.2) einzusetzen und über alle möglichen Prozesse zu summieren, d.h., über alle Elektronenzustände $\mathfrak{k}'$, die von einem gegebenen Zustand $\mathfrak{k}$ aus durch Zusammenstöße mit den Gitterwellen erreichbar sind. Wegen (3.5) kann man die Summation über $\mathfrak{k}'$ durch eine Summation über $\vec{\sigma}$ ersetzen, wobei im Fall der UP noch über alle Winkel zu mitteln ist, die $\mathfrak{K}_n$ mit $\mathfrak{k}$ einschließen kann. Wir werten die Prozesse mit $\mathfrak{K}_n = 0$ und $\mathfrak{K}_n \neq 0$ getrennt aus. Zuvor wollen wir im Wellenzahlraum noch als Längeneinheit die Größe π/a (den Radius der BRILLOUIN-Zone) einführen, d.h., die Transformation vornehmen:

$$\vec{\sigma} = (\pi/a)\,\vec{s}\,; \qquad \mathfrak{k} = (\pi/a)\,\vec{\varkappa}\,; \qquad \mathfrak{K}_n = (\pi/a)\,\vec{\varkappa}_n. \tag{4.1}$$

Dann wird das Matrixelement (3.14)

$$\left.\begin{aligned} \langle |V'| \rangle^2 = \frac{1}{N M_+} \frac{\hbar}{2\omega(s)} \left(n + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}\right) \frac{\pi^2}{a^2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} \vec{s} \\ s \end{matrix} (\vec{\varkappa}_n \pm \vec{s}) \left[\Lambda_0(s) + |\vec{\varkappa}_n \pm \vec{s}|^2 \Lambda_1(s)\right] \pm p_n \begin{matrix} \Omega(s) \\ s \end{matrix} \right\}^2. \end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

Dabei ist der Faktor π^2/a^2 in $\Lambda_1(s)$ und a^2/π^2 in p_n hineingezogen worden.

Die Summation über $\vec{\sigma}$ bzw. $\vec{s}$ wird durch eine Integration ersetzt, wobei angenommen wird, daß die N im Wellenzahlraum durch die

* Abschnitte, Formeln und Literaturangaben sind in Teil I dieser Arbeit [Z. Physik **142**, 476 (1955)] und in Teil II durchlaufend numeriert.

Randbedingungen erlaubten Zustände gleichmäßig über das Volumen $2a^3/(2\pi)^3$ bzw. $\frac{1}{4}$ der ersten BRILLOUIN-Zone verteilt sind:

$$\sum_{\sigma}(\ldots) = \frac{2Na^3}{(2\pi)^3}\int(\ldots)\,d\tau(\vec{\sigma}) = \frac{N}{4}\int(\ldots)\,d\tau(\vec{s}). \tag{4.3}$$

a) $\mathfrak{K}_n = 0$. Wir können uns hier mit einer knappen Darstellung begnügen, da sich die Rechnung bis auf die einheitliche Behandlung der „polaren" und der „nichtpolaren" Wechselwirkung eng an frühere Arbeiten anschließt.

Es ist $d\tau = s^2\,ds\,d(\cos\vartheta)\,d\varphi$. Die Integration über φ ergibt 2π; die über $(\cos\vartheta)$ wird in eine solche über (ηt) verwandelt. Dies gelingt leicht durch Einsetzen von (3.2) in die Definitionsgleichung (3.1) von η und Berücksichtigung von (3.5):

$$\left.\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{2\hbar}\left[\frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*a^2}(s^2+2\varkappa s\cos\vartheta)\right] \mp \frac{\omega}{2} \\ d(\eta t) &= \frac{t\hbar\pi^2}{2m^*a^2}\varkappa s\,d(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{4.4}$$

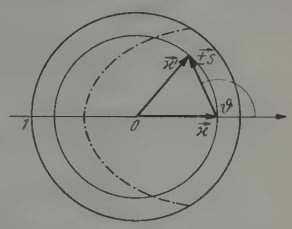


Fig. 1. Lage der Vektoren bei den Prozessen mit $\varkappa_n = 0$.

In üblicher Weise nehmen wir an, daß t genügend groß ist gegenüber der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen; dann sind im Vergleich zu $\sin^2(\eta t)/(\eta t)^2$ alle anderen Faktoren unter dem Integral, die abgekürzt mit $F(\cos\vartheta)$ bezeichnet seien, langsam veränderlich und können mit dem durch $\eta = 0$ (Energieerhaltung!) gegebenem Argument vor das Integral gezogen werden. Man erhält so

$$\frac{d}{dt}\int_{-1}^{+1}\frac{\sin^2\eta t}{(\eta t)^2}\,t^2 F(\cos\vartheta)\,d(\cos\vartheta) = \frac{2m^*a^2}{\hbar\pi\varkappa s}F(\cos\vartheta), \tag{4.5}$$

wo auf der rechten Seite $(\cos\vartheta)$ gegeben ist durch

$$\cos\vartheta = -\frac{s}{2\varkappa} \pm \frac{\varkappa_\omega^2}{2\varkappa s} \quad \text{mit} \quad \varkappa_\omega^2 = \frac{\hbar\omega\,2m^*a^2}{\hbar^2\pi^2}. \tag{4.6}$$

Die Integrationsgrenzen für die Integration über s ergeben sich, indem man beachtet, daß entweder $\cos\vartheta$ reell bleiben oder $s \leq 1$ sein muß, zu

$$\left.\begin{aligned} s_1(\varkappa) &= \mathrm{Min}\left\{1;\ \pm\varkappa\left(-1+\sqrt{1\pm\varkappa_\omega^2/\varkappa^2}\right)\right\} \\ s_2(\varkappa) &= \mathrm{Min}\left\{1;\ \varkappa\left(1+\sqrt{1\pm\varkappa_\omega^2/\varkappa^2}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.7}$$

Für kleine $\varkappa_\omega/\varkappa$ kann man die Wurzel entwickeln:

$$s_1 = 2\varkappa_\omega^2/\varkappa; \qquad s_2 = 2\varkappa \pm 2\varkappa_\omega^2/\varkappa.$$

Bei den akustischen Wellen ist $\varkappa_{\shortparallel}^2/\varkappa$ durchweg so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Wir benutzen für diese also

$$s_1 = 0; \qquad s_2 = 2\varkappa,$$

die sich bezüglich Absorption und Emission nicht unterscheiden. Der in $1/\tau$ vorkommende Ausdruck $(1 - 1/\alpha)$ ergibt sich gemäß seiner Definition (I, S. 477 Mitte) zu

$$\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = -\frac{s}{\varkappa}\cos\vartheta.$$

Einsetzen aller dieser Beziehungen in die Definitionsgleichungen führt, wenn man noch (2.5b) heranzieht, zu dem Ergebnis:

$$\left.\begin{aligned} B_0 = \frac{e^2\pi^2 m^*}{2\hbar M_+}\frac{1}{\varkappa}\sum_{\text{ak; op}}\Bigg\{&\int_{s_1 e}^{s_2 e}(n+1)\Lambda_0^2 s^3\,ds - \int_{s_1 a}^{s_2 a} n\Lambda_0^2 s^3\,ds + \\ &+ 2p\left[\int(n+1)\Lambda_0\Omega s\,ds - \int n\Lambda_0\Omega s\,ds\right] + \\ &+ p^2\left[\int(n+1)\Omega^2 s^{-1}\,ds - \int n\Omega^2 s^{-1}\,ds\right]\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\tau_0} = \frac{e^2\pi^2 m^*}{4\hbar^2\omega_0 M_+}\frac{1}{\varkappa^3}\sum_{\text{ak; op}}\Bigg\{&\int(n+1)\Lambda_0^2 \overset{5}{s^4}\,ds + \int n\Lambda_0^2 \overset{5}{s^4}\,ds + \\ &+ 2p\left[\int(n+1)\Lambda_0\Omega \overset{3}{s^2}\,ds + \int n\Lambda_0\Omega \overset{3}{s^2}\,ds\right] + \\ &+ p^2\left[\int(n+1)\Omega^2 \overset{1}{s^0}\,ds + \int n\Omega^2 \overset{1}{s^0}\,ds\right]\Bigg\} + \\ &+ \frac{e^2\pi^2 m^*}{4\hbar M_+}\frac{1}{\varkappa^3}\frac{2m^* a^2}{h\pi^2}\sum_{\text{ak; op}}\{\ldots \text{wie bei } B \ldots.\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.9}$$

(Obere Exponenten: optische, untere: akustische Wellen.)

$$\left.\begin{aligned} D_0 = \frac{e^2\pi^2\omega_0 m^*}{2M_+}\frac{1}{\varkappa}\sum_{\text{ak; op}}\Big\{&\int(n+1)\Lambda_0^2 \overset{3}{s^4}\,ds + \int n\Lambda_0^2 \overset{3}{s^4}\,ds + \\ &+ 2p\left[\int(n+1)\Lambda_0\Omega \overset{1}{s^2}\,ds + \int n\Lambda_0\Omega \overset{1}{s^2}\,ds\right] + \\ &+ p^2\left[\int(n+1)\Omega^2 \overset{-1}{s^0}\,ds + \int n\Omega^2 \overset{-1}{s^0}\,ds\right]\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{4.10}$$

Für die optischen Wellen sind die $n(s)$ konstant [siehe (2.5a)] und können vor die Integrale gezogen werden. Bei der Ausführung der Integrationen ergeben sich im akustischen Fall bedeutende Vereinfachungen dadurch, daß sich die Integrationsgrenzen für Emission und Absorption nicht unterscheiden. Die Integrale werden graphisch ausgewertet bis auf den

Fall $\int\limits_{\mathrm{op}} \Omega^2 s^{-1}\, ds$, in welchem der Integrand in der Umgebung der unteren Integrationsgrenze praktisch konstant ist, so daß man als Integral den Logarithmus erhält.

b) $\mathfrak{K}_n \neq 0$ *(UP)*. Die Rechnung wird zweckmäßigerweise in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird neben $\vec{\varkappa}$ auch $\vec{s}$ festgehalten und über alle möglichen Richtungen von $\vec{\varkappa}_n$ im Wellenzahlraum gemittelt; dabei wird angenommen, daß für $\vec{\varkappa}$ alle Richtungen gleichwahrscheinlich sind, daß also umgekehrt die Wahrscheinlichkeit dafür, in einem bezüglich $\vec{\varkappa}$ festgelegten Raumwinkel $d\Omega$ einen Vektor $\vec{\varkappa}_n$ zu finden, $l_{ni}\, d\Omega/4\pi$ ist, wobei wie früher l_{ni} die Zahl der Vektoren $\vec{\varkappa}_{ni}$ bedeutet. Die Mittelung über $\vec{\varkappa}_n$ wird verknüpft mit der Integration über (ηt), so daß wieder nur diejenigen Prozesse einen Beitrag liefern, für welche der Energiesatz $\eta = 0$ erfüllt ist. Dieser kann in der Gestalt $\varkappa' = \varkappa$ verwendet werden, da die UP nur für die energiereichen Elektronen eine Rolle spielen, gegenüber deren Energie man $\hbar\omega$ vernachlässigen kann.

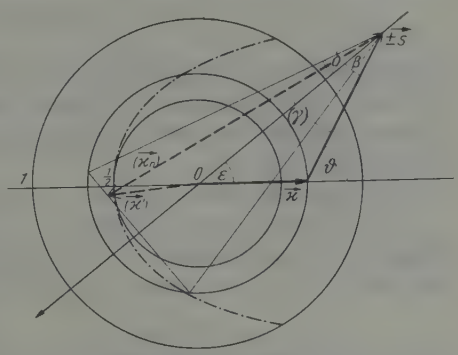


Fig. 2. Lage der Vektoren und Winkel bei den Umklapp-Prozessen. [Die in die Zeichenebene projizierten Vektoren $(\vec{\varkappa}_n)$ und $(\vec{\varkappa}')$ sind gestrichelt gezeichnet; $\varkappa_n = 2$].

Das Polarkoordinatensystem für den beschriebenen Rechenschritt wird so gewählt, daß seine Achse mit $-(\vec{\varkappa} \pm \vec{s})$ zusammenfällt. $\vec{\varkappa}_n$ hat in ihm die Koordinaten

$$\vec{\varkappa}_n = (\varkappa_n; \delta; \chi),$$

und es ist

$$d\Omega = -\, d(\cos\delta)\, d\chi.$$

Für den Winkel γ zwischen $\vec{s}$ und $\vec{\varkappa}_n$ gilt

$$\cos\gamma = \cos\beta \cos\delta + \sin\beta \sin\delta \cos\chi, \tag{4.11}$$

wo β der Winkel zwischen $-(\vec{\varkappa} \pm \vec{s})$ und $-(\pm\vec{s})$ ist. Aus der Definition von η folgt hier:

$$d(\eta t) = -\frac{\hbar t \pi^2}{2 m^* a^2} \left|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}\right| \varkappa_n\, d(\cos\delta). \tag{4.12}$$

Im zweiten Schritt wird die Integration über die möglichen Werte von $\vec{s}$ durchgeführt. Das Koordinatensystem hierfür hat die Achse $\vec{\varkappa}$. In ihm ist

$$\vec{s} = (s; \vartheta; \varphi).$$

Für das im Matrixelement auftretende Vektorprodukt erhält man

$$\frac{\vec{s}}{s}\cdot(\vec{\varkappa}_n \pm \vec{s}) = \pm(-\varkappa_n \cos\gamma + s). \tag{4.13}$$

Weiter ist

$$\left.\begin{aligned} |\vec{\varkappa}_n \pm \vec{s}|^2 &= \varkappa_n^2 + s^2 - 2\varkappa_n s\cos\gamma \\ |\varkappa \pm \vec{s}|^2 &= \varkappa^2 + s^2 + 2\varkappa s\cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{4.14}$$

Bei der Berechnung von $1/\tau$ wird außerdem noch der Ausdruck $(1 - 1/\alpha)$ benötigt. Für ihn ergibt sich, wenn man mit ε den Winkel zwischen $(\vec{\varkappa} \pm \vec{s})$ und $\vec{\varkappa}$ bezeichnet

$$\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = -\frac{s}{\varkappa}\cos\vartheta + \frac{\varkappa_n}{\varkappa}(\cos\vartheta\cos\varepsilon - \sin\delta\sin\varepsilon\cos\chi). \tag{4.15}$$

Die angegebenen Ausdrücke werden in die Definitionsgleichungen von B, $1/\tau$ und D eingesetzt und die Integrationen über die Variablen φ, (ηt), χ, ϑ und s in dieser Reihenfolge ausgeführt, wobei die Integrationsgrenzen zu beachten sind.

Die Integration über φ läuft von 0 bis 2.

Diejenige über (ηt) wird wieder von $(-\infty)$ bis $(+\infty)$ geführt, alle Winkelfunktionen sind danach an der Stelle zu nehmen, die durch den Energiesatz $\varkappa' = \varkappa$ festgelegt ist, d.h., für das Folgende gilt stets

$$\left.\begin{aligned} \cos\delta &= \frac{\varkappa_n^2 + s^2 + 2\varkappa s\cos\vartheta}{2\varkappa_n|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; & \sin\delta &= \sqrt{1-\cos^2\delta} \\ \cos\beta &= \frac{s + \varkappa\cos\vartheta}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; & \sin\beta &= \sqrt{1-\cos^2\beta} \\ \sin\varepsilon &= \frac{s}{\varkappa}\sin\beta; & \cos\varepsilon &= \sqrt{1-\sin^2\varepsilon}. \end{aligned}\right\} \tag{4.16}$$

Wir wollen die angegebenen Operationen zunächst für B_u ausführen. Man erhält nach den beiden ersten Integrationen

$$B_u = \frac{e^2\pi^2 m^* l_n}{4\hbar M_+ \varkappa_n 2\pi}\int \frac{1}{|\vec{\varkappa} \pm s|}\sum_{\nu=0}^{4}\cos^\nu\gamma\, f_\nu(\varkappa_n; s)\, s^2\, ds\, d(\cos\vartheta)\, d\chi, \tag{4.17}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= \left\{s[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1] + p_n\frac{\Omega}{s}\right\}^2 \\ f_1 &= (-2\varkappa_n s)\left\{[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1]^2 + s^2\, 2\Lambda_1[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1] + \right. \\ &\qquad \left. + s\, 2\Lambda_1 p_n\frac{\Omega}{s}\right\} - 2\varkappa_n[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1]\, p_n\frac{\Omega}{s} \\ f_2 &= \varkappa_n^2[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1]^2 + \\ &\qquad + (2\varkappa_n s)^2\{s^2\Lambda_1^2 + 2\Lambda_1[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1]\} + \varkappa_n(2\varkappa_n s)\, 2\Lambda_1 p_n\frac{\Omega}{s} \\ f_3 &= -(2\varkappa_n s)\{\varkappa_n^2[\Lambda_0 + (\varkappa_n^2 + s^2)\Lambda_1]\, 2\Lambda_1 + (2\varkappa_n s)^2\Lambda_1^2\} \\ f_4 &= \varkappa_n^2(2\varkappa_n s)^2\Lambda_1^2. \end{aligned}\right\} \tag{4.18}$$

Wir setzen $\cos\gamma$ aus (4.11) ein und integrieren über χ von 0 bis 2π. Es kommt

$$B_u = \frac{e^2\,\pi^2\,m^*\,l_n}{4\hbar\,M_+\varkappa_n}\int\limits_{s_1}^{s_1}\sum_{\nu=0}^{4} f_\nu(s)\int\limits_{\cos\vartheta_1}^{\cos\vartheta_2} V_\nu(\cos\vartheta)\,d(\cos\vartheta)\,s^2\,ds^2. \qquad (4.19)$$

Die V_ν sind Funktionen von $\varkappa$, s und $\cos\vartheta$; sie lassen sich am übersichtlichsten in der folgenden, impliziten Form schreiben:

$$V_0 = \frac{1}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; \quad V_1 = \frac{\cos}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; \quad V_2 = \frac{1}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; \; (\cos^2 + \frac{1}{2}\sin^2);$$

$$V_3 = \frac{1}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\cos^3 + \frac{3}{2}\cos\sin^2);$$

$$V_4 = \frac{1}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}(\cos^4 + 3\cos^2\sin^2 + \frac{3}{8}\sin^4).$$

Hierin wurde zur Abkürzung gesetzt:

$$\cos = \cos\delta\cos\beta; \qquad \sin = \sin\delta\sin\beta.$$

Die Abhängigkeit dieser Größen und des Betrages $|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|$ von $\cos\vartheta$ ergibt sich aus (4.14) und (4.16).

Entsprechend erhält man

$$D_u = \frac{e^2\pi^2\,m^*\,l_n}{4\,M_+\varkappa_n}\int\limits_{s_1}^{s_2}(2n+1)\,\omega(s)\sum_{\nu=0}^{4} f_\nu(s)\int\limits_{\cos\vartheta_1}^{\cos\vartheta_2} V_\nu\,d(\cos\vartheta)\,s^2\,ds. \qquad (4.20)$$

Die Berechnung von $1/\tau$ ist wegen des Faktors $(1 - 1/\alpha)$ umständlicher. Durch die entsprechenden Rechenschritte wie oben erhält man

$$\frac{1}{\tau_u} = \frac{e^2\,\pi^2\,m^*\,l_n}{4\hbar^2\,M_+\varkappa_n}\int\limits_{s_1}^{s_2}\frac{2n+1}{\omega}\,\frac{1}{\varkappa}\sum_{\nu=0}^{4} f_\nu(s)\int\limits_{\cos\vartheta_1}^{\cos\vartheta_2} W_\nu\,d(\cos\vartheta)\,s^2\,ds. \qquad (4.21)$$

Darin sind die W_ν wieder Funktionen von $\varkappa$, s und $\cos\vartheta$, die sich in ähnlicher Weise wie oben die V_ν am bequemsten in der folgenden Form schreiben lassen:

$$W_0 = \frac{v}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}; \quad W_1 = \frac{v}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\cos - \frac{1}{2}\,\frac{w}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\sin;$$

$$W_2 = \frac{v}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\left(\cos^2 + \frac{1}{2}\sin^2\right) - \frac{w}{\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\cos\sin;$$

$$W_3 = \frac{v}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\left(\cos^3 + \frac{3}{2}\cos\sin^2\right) - \frac{w}{|\vec{\varkappa} \pm \vec{s}|}\left(\frac{3}{2}\cos^2\sin + \frac{3}{8}\sin^3\right);$$

$$W_4 = \frac{v}{\varkappa \pm s}\left(\cos^4 + 3\cos^2\sin^2 + \frac{3}{8}\sin^4\right)$$

$$- \frac{w}{\varkappa \pm s}\left(2\cos^3\sin + \frac{3}{8}\cos\sin^3\right).$$

cos und sin bedeuten hier das gleiche wie oben; weiter wurde gesetzt

$$v = -s\cos\vartheta + \varkappa_n \cos\delta\cos\varepsilon; \qquad w = \varkappa_n \sin\delta\sin\varepsilon.$$

Zu summieren ist in allen drei Funktionen noch über die optischen und die akustischen Anteile.

Die Grenzen für die Integration über $(\cos\vartheta)$ ergeben sich aus dem Energiesatz und der Forderung, daß $\cos\delta \leqq 1$ bleiben muß:

$$\left.\begin{aligned} \cos\vartheta_2 &= \frac{\varkappa_n^2 - 2\varkappa_n\varkappa - s^2}{2\varkappa s} \\ \cos\vartheta_1 &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{4.22}$$

Die Ausführung der Integration über $\cos\vartheta$ ist exakt möglich, erwies sich aber wegen der außerordentlich großen Zahl der entstehenden Glieder für die numerische Rechnung als unpraktisch. Es wurden deshalb die Integrale über $\cos\vartheta$ für einige Werte von $\varkappa$ und s graphisch ausgewertet, die Funktionen f_ν für die gleichen Werte von s berechnet und danach die Integration über s ebenfalls graphisch durchgeführt. Deren Grenzen erhält man, wenn man beachtet, daß $\cos\vartheta_2 \leqq 1$ sein muß:

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= \varkappa_n - 2\varkappa \\ s_2 &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{4.23}$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Grenzen für Absorption und Emission nicht unterscheiden. Für $\varkappa_n = 2$ ergibt sich, daß genau derjenige Teil der BRILLOUIN-Zone mit UP von einem bestimmten Vektor $\vec{\varkappa}$ aus erreicht wird, der mit den gewöhnlichen Prozessen nicht erreichbar ist. Die Grenze zwischen den beiden Gebieten ist in den obigen Skizzen strichpunktiert eingezeichnet. Die UP spielen nur für die energiereichen Elektronen mit $\varkappa > \frac{1}{2}$ eine Rolle.

5. *Berechnung der Durchschlagsfeldstärke; numerische Ergebnisse.*

Wir wollen zunächst die UP außer acht lassen und sie später zusätzlich berücksichtigen. Der erste Schritt zur numerischen Berechnung der Durchschlagsfeldstärke ist die Bestimmung der Größen D^+ und D^- (3.13). Eine genaue Durchrechnung erfolgte beim NaCl. Die Funktion φ_0 wurde nach der Zellenmethode neu berechnet, im Gegensatz zu früheren Berechnungen der gleichen Art (TIBBS [*17*]) dabei aber für das Cl- und das Na-Ion Zellen unterschiedlicher Größe benutzt, wie es unserem Kristallmodell entspricht. Die verwendeten Ladungsverteilungen stammten für das Cl-Ion aus der Arbeit von HARTREE [*4*], für das Na-Ion aus der von PROKOFJEW [*18*]. Bei der Berechnung der Wellenfunktion ergab sich für die Umgebung der Kerne mit ziemlicher Genauigkeit ein Radius, innerhalb dessen die Funktion vom Energieparameter praktisch unabhängig ist. Dieser Radius diente als untere Integrationsgrenze der

Integrale in (3.10). (Vgl. den Anhang bezüglich des Einflusses der kernnahen Gebiete auf die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit.) Das Ergebnis war $C_0^- = 19{,}9$ [V], $C_0^+ = 6{,}7$ [V]. Rechnet man mit der Funktion freier Elektronen, setzt also $\varphi_0^2 = \frac{1}{2} = 1/(2a^3)$, so bekommt man (wobei von 0 bis $a_\pm$ integriert wird): $C_0^- = 15{,}5$ [V], $C_0^+ = 8{,}4$ [V]. Wie man sieht, ist der Unterschied nicht allzu groß, die Summe beider Größen, die besonders wichtig ist, stimmt sogar recht gut überein. Für die anderen Alkalihalogenide wurde die Berechnung daher nach der wesentlich einfacheren zweiten Methode durchgeführt, unter Benutzung der Ladungsverteilungen von Lenz-Jensen [*5*], die besonders bei den schwereren Ionen eine gute Näherung darstellen. Die Polarisationsglieder (3.11) ließen sich ebenfalls leicht bestimmen. Die Berechnung der effektiven Ladungen erfolgte nach der im Anhang von I angegebenen Methode. In der folgenden Tabelle 1 sind die Konstanten zusammengestellt, welche für die weitere Rechnung benötigt werden. Die beiden letzten Spalten geben

Tabelle 1.

	ω_0 [sec^{-1}]	e^*/e	D_0 [V]	D_0^- [V]	$m^*(P)$	$m^*(R)$
NaCl . . .	$4{,}86 \cdot 10^{13}$	0,55	2,43	3,76	2,78	0,55
NaBr . . .	3,82	48	1,56	3,76	2,96	
KCl	3,96	59	3,63	2,57	1,85	0,6
KBr	3,06	54	2,87	3,18	1,87	0,35
KJ	2,49	47	1,96	3,33	2,11	0,35
RbCl . . .	3,36	63	4,93	2,24	1,78	
RbBr . . .	2,42	59	4,16	2,72	1,7	
RbJ	2,01	54	3,05	2,87	1,89	

Werte für die effektive Masse (bezogen auf Elektronenmasse), die der Literatur entnommen sind ($m^*(P)$ [*19*], $m^*(R)$ [*20*]). Die Zahlen differieren erheblich, auch theoretisch lassen sich kaum wesentlich zuverlässigere Werte gewinnen. Wir benutzen in der weiteren Rechnung zunächst die Pekarschen Ergebnisse, daneben für einige Stoffe auch $m^* = 1$.

Als Temperatur wird im folgenden stets 300° K eingesetzt.

Unter Berücksichtigung von (3.15), (3.16) und (2.4) werden nun die Integrale in (4.8) bis (4.10) in Abhängigkeit von $\varkappa$ berechnet. Die nachstehende Tabelle 2 möge am Beispiel des KBr, das einigermaßen typisch ist, zeigen, welchen Anteil die „polare" und die „nichtpolare" Wechselwirkung zu den einzelnen Funktionen B, $1/\tau$, D beisteuert. Es sei noch einmal auf die Bemerkung im Anschluß an Formel (3.15) verwiesen, wonach die Glieder mit der Funktion $\Lambda(\sigma)$ die nichtpolare, die mit $\Omega(s)$ die polare Wechselwirkung beschreiben. Die Glieder mit $\Lambda\Omega(s)$ lassen die Interferenzwirkung zwischen beiden Anteilen erkennen.

Tabelle 2.

B_0	$\int \Lambda^2 s^2 ds$		$2p\int \Lambda\Omega s ds$		$p^2\int \Omega^2 s^{-1} ds$		
$\varkappa$	ak	op	ak	op	ak	$m^*=1$ op	$m^*=1{,}87$ op
0,2	0,07	0,04	−0,02	0,28	0,00	10,55	8,01
0,5	2,25	0,87	−1,08	2,96	0,14	17,27	15,17

$1/\tau_0$	$\int (2n+1)\Lambda^2 \overset{(s)}{s} ds$	$\overset{(op)}{ak}$	$2p\int (2n+1) 1\Omega \overset{(s)}{s^2} ds$	$\overset{(op)}{ak}$	$p^2\int (2n+1)\Omega^2 \overset{(s)}{s^0} ds$	$\overset{(op)}{ak}$	
$\varkappa$	ak	op	ak	op	ak	$m^*=1$ op	$m^*=1{,}87$ op
0,2	0,203	0,001	−0,043	0,073	0,000	0,710	0,687
0,5	5,95	1,97	−2,92	4,52	0,36	4,26	4,26

D_0	$\int (2n+1)\Lambda^2 \overset{(\cdot)}{s^1} ds$		$2p\int (2n+1)\Lambda\Omega \overset{(\cdot)}{s^2} ds$		$p^2\int (2n+1)\Omega \overset{(-)}{s^0} ds$	$\overset{(op)}{ak}$	
$\varkappa$	ak	op	ak	op	ak	$m^*=1$ op	$m^*=1$ op
0,2	0,20	0,00	−0,04	0,76	0,00	30,04	24,27
0,5	5,95	2,35	−2,92	8,00	0,36	46,65	40,96

Man sieht, daß B_0 und D_0 ganz überwiegend durch die polare Wirkung der optischen Wellen bestimmt werden; für größeres m^* nimmt dieser Einfluß etwas ab (letzte Spalte; die anderen Werte sind von m^* praktisch nicht abhängig). Bei den akustischen Schwingungen herrscht der nichtpolare Anteil vor; er wird durch die polare, für sich sehr geringe Wirkung etwas verkleinert (bei manchen Materialien auch vergrößert). Für die Relaxationszeit ist die Bedeutung der akustischen Wellen wesentlich größer, da hier die nichtpolare Wirkung eine größere Rolle spielt. Bei allen drei Funktionen kann die nichtpolare Wirkung für die langsamen Elektronen vernachlässigt werden; sie wird — soweit überhaupt — erst gegen die Mitte der BRILLOUIN-Zone wirksam.

Die weitere Rechnung besteht in der iterativen Auflösung der Gln. (1.1) und (1.3). Als Dauer der angelegten Durchschlagsstoßspannung wird 10^{-3} sec eingesetzt. Mit einem geschätzten Wert für F (etwa $^1/_4$ bis $^1/_6$ der maximalen Gleichgewichtsfeldstärke) werden der Integrand im Zähler gezeichnet und w_j bestimmt. Bei der letzteren Berechnung haben wir w_{fl} als groß gegen w_j angenommen, also den zweiten Summanden in (1.3) vernachlässigt; dies läuft auf die Annahme genügend „flacher" Störstellen im Kristall hinaus. Weiter wird die Funktion $3G^2-2H^2$ in Abhängigkeit von $\lg E$ gezeichnet, die Abszissen E_1 und E_2 werden festgestellt und an diesen Stellen die Steigung der Kurve gemessen. Nachdem man noch H_1 und H_2 ermittelt hat, sind alle Zahlen bekannt, die zur Berechnung von F erforderlich sind. Nach zwei Iterationsschritten

reproduziert sich F im allgemeinen genügend genau. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7
	$F^{th}_{m^*(P)}$	$F^{th}_{m^*=1}$	$F^{exp}_{t=10^{-3}}$	F^{exp}	$\frac{F^{th}}{F^{exp}}$	$\frac{F^{th}}{F^{exp}}$: 0,63
NaCl	0,95	0,45		1,5	0,63	1,00
NaBr	61			0,81	75	1,19
KCl	63			1,00	63	1,00
KBr	*44*	29	*0,45*	0,70	*63*	*1,00*
KJ	33			57	58	0,92
RbCl	53			83	64	1,02
RbBr	40			63	64	1,01
RbJ	30	20		49	61	0,97

Alle Feldstärken in 10^6 [V/cm].

Spalte 2 enthält die Durchschlagsfeldstärken, welche unter Benutzung von $m^*(P)$, und Spalte 3 einige, die mit $m^* = 1$ berechnet wurden. Die mit $t = 10^{-3}$ [sec] gemessene Durchschlagsfeldstärke ist nur für KBr bekannt [*1*] (Spalte 4). In Spalte 5 stehen die Resultate älterer Durchschlagsmessungen von v. Hippel, welche der Arbeit von Callen [*12*] entnommen sind. In Spalte 6 ist das Verhältnis der Werte aus den Spalten 2 und 5 berechnet. Für KBr stimmen die Werte der Spalten 2 und 4 gut miteinander überein. Nimmt man an, daß das Verhältnis der Zahlen in den Spalten 4 und 5 sich für alle Materialien etwa gleich dem bei KBr ergeben würde, so kann man die Quotienten in Spalte 6 auf den Wert des KBr beziehen und erhält dann das Verhältnis der theoretischen zur experimentellen Durchschlagsfeldstärke bei den übrigen Stoffen für Stoßspannungen von 10^{-3} sec.

Die theoretischen Fehlergrenzen der bisherigen Resultate beruhen im wesentlichen auf der Unsicherheit, die man den Wechselwirkungskonstanten zuschreiben muß. Diese wird man zu etwa 30% anzusetzen haben. Obwohl die $D_0^{\mp}$ quadratisch in die Rechnung eingehen, ist ihre Unsicherheit von nicht allzu großem Einfluß, da die nichtpolare Wechselwirkung fast nur $1/\tau_0$ und auch diese Funktion nur in einem Teil der Brillouin-Zone wesentlich mitbestimmt. Die Fehlergrenzen des Endergebnisses, die der besprochene Einfluß verursacht, lassen sich zu etwa 10 bis 15% angeben.

Der Einfluß der UP wurde für KBr durchgerechnet. Wir wollen lediglich das Resultat mitteilen. Man braucht, wie schon erwähnt, nur die Prozesse mit $\mathfrak{R}_{n_3}$ zu berücksichtigen, und auch von diesen nur den nichtpolaren Anteil. Dies rührt daher, daß einmal die p_n [siehe (3.13)] durch den Oszillationsfaktor $\sin(Kr)$ relativ klein sind, zum anderen aber vor allem die Integranden in (4.19) und (4.21) für $s \to 0$ nicht mehr mit

$1/s$ wachsen, wie es bei den Integranden der Formeln (4.8) und (4.10) der Fall ist. Die UP sind nur für den nichtpolaren Anteil der Funktion $1/\tau$ wichtig; sie vergrößern $1/\tau$, beginnend in der Mitte der BRILLOUIN-Zone, für die schnellen Elektronen ($\varkappa > 0{,}8$) etwa auf das Doppelte. Die Genauigkeit der Rechnung leidet darunter, daß hier die Unsicherheit der Wechselwirkungskonstanten voll ins Gewicht fällt, und daß ferner unsere Eigenfunktionsapproximation bei den schnellen Elektronen (gegen den Rand der BRILLOUIN-Zone zu) besonders schlecht ist. Es läßt sich aber abschätzen, daß die UP die Durchschlagsfeldstärke um etwa 20% gegenüber den oben berechneten Daten vergrößern. Um in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu bleiben, muß man also schließen, daß die PEKARschen Werte für m^* um einen entsprechenden Betrag zu groß sind, mithin für die Alkalihalogenide zwischen 1,2 und 2,0 liegen müssen. Hierbei ist aber zu beachten, daß unsere Werte für die effektiven Massen Durchschnittswerte für einen sehr großen Energiebereich sind und nicht mit denen übereinzustimmen brauchen, die an langsamen Elektronen gemessen wurden.

Die verbleibende Unsicherheit der Rechnung geht im wesentlichen zu Lasten der Störungsrechnung. Es ist zwar sicher, daß diese im vorliegenden Falle überfordert wird, doch läßt sich einstweilen nicht in quantitative Weise angeben, wie groß der hierdurch entstehende Fehler ist.

Anhang.

Der Beitrag der kernnahen Gebiete zur Wechselwirkungswahrscheinlichkeit.

In der unmittelbaren Umgebung der schwingenden Ionenkerne wird das gestörte Potential durch (2.8) gegeben. Die bisherigen Methoden lassen keine Aussage darüber zu, welchen Beitrag diese Gebiete zur Wechselwirkungswahrscheinlichkeit liefern. Er darf nicht etwa nur deshalb vernachlässigt werden, weil diese Gebiete sehr klein sind; die nach der Zellenmethode berechnete Eigenfunktion des Leitungselektrons nimmt dort nämlich recht große Werte an. Man kann diesen Beitrag indessen wenigstens abschätzen, wenn man die plausible Annahme macht, daß das Verhalten des Elektrons in der Nähe des Kerns praktisch ausschließlich durch das dortige Potential bestimmt wird. Die Wellenfunktion in der Nähe des schwingenden Kerns ist dann in erster Näherung gegeben durch

$$\psi(\mathfrak{R} - \mathfrak{u}(\mathfrak{R}_p^{\pm})). \tag{A. 1}$$

Die erwähnte Abschätzung erfolgt mittels der adiabatischen Approximation (BORN-OPPENHEIMERsche Näherung; vgl. SEITZ [7]). Man denke sich die SCHRÖDINGER-Gleichung für das Elektron in einem bestimmten Augenblick gelöst, während die Kerne in ihren jeweiligen Lagen festgehalten werden. Die Lösung hängt dann außer von der Ortskoordinate auch von den Normalkoordinaten der Gitterschwingung ab. Wir

nehmen an, daß die sich so ergebende Funktion in der Nähe des Kerns mit der Ruhelage $\mathfrak{R}_p^{\pm}$ durch den obigen Ansatz approximiert werden kann. Der Formalismus der adiabatischen Approximation ergibt, daß die zeitliche Übergangswahrscheinlichkeit für Energiequanten wieder durch (3.1) gegeben ist, wobei aber das Matrixelement des Ausdrucks

$$-\frac{1}{2}\sum_{t;\sigma}\hbar\omega_t(\sigma)\left[2\frac{\partial\psi}{\partial\xi_{t;\sigma}}\frac{\partial\chi}{\partial\xi_{t;\sigma}}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_{t;\sigma}}\chi\right] \tag{A.2}$$

einzusetzen ist. Bei der Ableitung dieses Ausdrucks wurde die Normalkoordinate $a_t(\sigma)$ durch den Operator $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\omega}}\left(\xi_{t;\sigma}+\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\right)$, $a_t^*(\sigma)$ durch $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\omega}}\left(\xi_{t;\sigma}-\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\right)$ ersetzt, wie es bei der Quantisierung des Oszillatorsystems üblicht ist. $\chi_n(\xi_{t;\sigma})$ ist die Eigenfunktion eines Oszillators, $\chi_{(n)}=\prod_{t;\sigma}\chi_n$ die des Systems.

Das gesuchte Matrixelement zerfällt in zwei Summanden; wir wollen nur den ersten abschätzen. Die Berechnung des zweiten ist umständlicher, liefert aber Glieder der gleichen Größenordnung. Wir haben also zu berechnen:

$$-\sum_{t;\sigma}\hbar\omega\int\chi_{(n')}^*\left[\int\psi_{\mathfrak{k}'}^*(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\frac{\partial\psi_{\mathfrak{k}}}{\partial\xi_{t;\sigma}}d\tau\right]\frac{\partial\chi_{(n)}}{\partial\xi_{t;\sigma}}d\xi. \tag{A.3}$$

Unter Beachtung von (2.2) erhält man

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\\&\quad=-\frac{\vec{\zeta}^{\pm}}{\sqrt{NM_{\pm}}}\cdot\operatorname{grad}\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\left(a_t e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}_p^{\pm}}+a_t^* e^{-i\sigma\cdot\mathfrak{R}_p^{\pm}}\right).\end{aligned}\right\} \tag{A.4}$$

Setzt man dies oben ein, so steht bei dem Glied mit $a_t(\sigma)$ das Raumintegral

$$\sum_{p^{\pm}}e^{i\vec{\sigma}\cdot\mathfrak{R}_p^{\pm}}\vec{\zeta}^{\pm}\cdot\int\psi_{\mathfrak{k}'}^*(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\operatorname{grad}\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\,d\tau. \tag{A.5}$$

Hier wollen wir die Transformation $(\mathfrak{R}-\mathfrak{u})\to\mathfrak{R}'$ vornehmen, bei welcher wegen $\mathfrak{u}=\mathfrak{u}(\mathfrak{R}_p^{\pm})$ das Raumelement $d\tau$ invariant ist. Die Umrechnung der Integrationsgrenzen soll vernachlässigt werden, d.h., es wird statt über die Kugel mit dem unverschobenen Kern als Mittelpunkt über die Kugel integriert, deren Mitte der Ort des verschobenen Kerns ist. Wir werden unten sehen, daß es bei der Auswertung der Integrale nur auf die Größenordnung ankommt; deshalb macht die obige Vernachlässigung auch dann nichts für das Ergebnis aus, wenn der Radius des Integrationsgebietes nur wenig größer als $|\mathfrak{u}|$ ist. Wegen (3.3) erhält man, wenn man noch $\mathfrak{R}'-\mathfrak{R}_p^{\pm}=\mathfrak{r}$ setzt:

$$\operatorname{grad}\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}')=i\,\mathfrak{k}\,\psi_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{R}')+e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{R}'}\frac{\mathfrak{r}}{r}\frac{d\varphi_0}{dr}\frac{1}{\sqrt{N}} \tag{A.6}$$

und das Integral (A.5) wird gleich

$$\left.\begin{aligned} & i\frac{1}{N}\sum_{p^\pm}\vec{\zeta}^{\pm}_{i}\cdot\mathfrak{k}\,e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})\cdot\mathfrak{r}}\,\mathfrak{R}^{\pm}_{p}\int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\cdot\mathfrak{r}}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,d\tau\,+ \\ & +\frac{1}{N}\sum_{p^\pm}\zeta^{\pm}\cdot e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'+\vec{\sigma})\cdot\mathfrak{r}}\,\mathfrak{R}^{\pm}_{p}\int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\cdot\mathfrak{r}}\,\frac{\mathfrak{r}}{r}\,\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,d\tau\,. \end{aligned}\right\} \tag{A.7}$$

Für $\vec{\sigma}$ ergeben sich wieder die Bedingungen (3.5). Wir wollen nur die Fälle $\mathfrak{K}_n=0$ betrachten. Das Produkt $\vec{\zeta}\cdot\mathfrak{k}$ läßt sich wegen (3.5) und mit Hilfe des Energiesatzes $|\mathfrak{k}|\approx|\mathfrak{k}'|$ leicht umformen; aus diesen Gleichungen folgt nämlich

$$(\vec{\sigma}+2\mathfrak{k})\cdot\vec{\sigma}\approx 0;\qquad \mathfrak{k}\cdot\vec{\sigma}\approx-\frac{\sigma^2}{2}\qquad\text{(BRAGGsche Bedingung)}.$$

Für longitudinale Wellen ist also

$$\vec{\zeta}\cdot\mathfrak{k}=\zeta\,\frac{\vec{\sigma}}{\sigma}\cdot\mathfrak{k}\approx-\zeta\,\frac{\sigma}{2}\,.$$

Die Auswertung der beiden Raumintegrale in (A.7) ergibt

$$\int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\cdot\mathfrak{r}}\,\varphi_0^*\varphi_0\,d\tau=4\pi\int\frac{\sin\sigma r}{\sigma r}\,\varphi_0^*\,\varphi_0\,r^2\,dr=4\pi\int\varphi_0^*\,\varphi_0\,r^2\,dr. \tag{A.8}$$

(In Kernnähe ist σr klein und deshalb $\sin\sigma r/\sigma r\approx 1$.)

$$\begin{aligned}\vec{\zeta}\cdot\int\frac{\mathfrak{r}}{r}\,e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\cdot\mathfrak{r}}\,\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,d\tau &= -4\pi i\zeta\int\left(\frac{\sin\sigma r}{\sigma r}-\cos\sigma r\right)\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,\frac{r^2}{\sigma r}\,dr \\ &= -4\pi i\zeta\,\frac{\sigma}{3}\int\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,r^3\,dr\quad\text{(für kleine }\sigma r\text{)}.\end{aligned}$$

Partielle Integration des letzten Ausdrucks führt zu

$$\int\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,r^3\,dr=\left|r^3\,\varphi_0^*\,\varphi_0\right|_0^{k_\pm}-3\int\varphi_0^*\varphi_0\,r^2\,dr-\int r^3\,\frac{d\varphi_0^*}{dr}\,\varphi_0\,dr\,.$$

Für reelles φ_0 erhält man also

$$\vec{\zeta}\cdot\int\frac{\mathfrak{r}}{r}\,e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\cdot\mathfrak{r}}\,\varphi_0^*\,\frac{d\varphi_0}{dr}\,d\tau=-4\pi i\zeta\,\frac{\sigma}{2}\left[\frac{1}{3}\,\left|r^3\,\varphi_0^2\right|_0^{k_\pm}-\int\varphi_0^*\,\varphi_0\,r^2\,dr\right]. \tag{A.9}$$

Zusammenfassung dieser Formeln ergibt für das Matrixelement in (A.3)

$$\left.\begin{aligned} & \underset{(+)}{-}\frac{\hbar\omega}{\sqrt{N}}\,4\pi i\,\frac{\sigma}{6}\left[\frac{\zeta^+}{\sqrt{M_+}}\,\left|r^3\,\varphi_0^2\right|_0^{k_+}+\frac{\zeta^-}{\sqrt{M_-}}\,\left|r^3\,\varphi_0^2\right|_0^{k_-}\right]\times \\ & \qquad\times\int\left(\chi_{n'}\,\frac{\partial}{\partial\xi_{t;\sigma}}\,a_t^{(*)}(\sigma)\,\frac{\partial\chi_n}{\partial\xi_{t;\sigma}}\right)d\xi_{t;\sigma}\,. \end{aligned}\right\} \tag{A.10}$$

Wir setzen für den Operator $a_t(\sigma)$ wieder den oben angegebenen Ausdruck ein, benutzen mehrfach die für χ_n geltende Beziehung

$$\frac{\partial\chi_n}{\partial\xi}=\sqrt{2n}\,\chi_{n-1}-\zeta\,\chi_n \tag{A.11}$$

und erhalten

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\xi}\, a_t(\sigma)\, \frac{\partial\chi_n}{\partial\xi} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\omega}}\,\big[&2\xi\,\chi_n - \xi^3\,\chi_n - 2\sqrt{2n}\,\chi_{n-1} + \\ &+ 3\sqrt{2n}\,\xi^2\,\chi_{n-1} - 3\sqrt{2n}\,\sqrt{2(n-1)}\,\xi\,\chi_{n-2} + \\ &+ \sqrt{2n}\,\sqrt{2(n-1)}\,\sqrt{2(n-2)}\,\chi_{n-3}\big].\end{aligned}\right\} \tag{A.12}$$

Man sieht, daß bei unserem Ansatz auch mehrquantige Übergänge möglich sind. Wir rechnen nur die Wahrscheinlichkeit des Überganges $n \to n-1$ aus, da wir das Ergebnis mit dem Matrixelement (3.14) vergleichen wollen, das keine anderen Prozesse liefert. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}&\int \chi_{n-1}\, \frac{\partial}{\partial\xi}\, a_t(\sigma)\, \frac{\partial\chi_n}{\partial\xi}\, d\xi \\ &\quad = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\, n\left[1 - \frac{3n}{4} - 2 + 3n - \frac{3}{2} - 3n + 3\right] \\ &\quad = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\, n\left[\frac{1}{2} - \frac{3n}{4}\right].\end{aligned}\right\} \tag{A.13}$$

Vergleicht man dies und (A.10) mit (3.14) und den vorangehenden Definitionen, so sieht man, daß sich die Größen

$$b_0\, C_0^{\pm} \quad \text{und} \quad \left|r^3\,\varphi_0^2\right|_0^{k_\pm} \frac{4\pi}{6}\,\hbar\omega\left(\frac{1}{2} - \frac{3n}{4}\right)$$

entsprechen. Nun ist aber, wie sich bei den numerischen Rechnungen ergab, $\left|r^3\varphi_0^2\right|_0^{k_\pm} \approx 1/5 \ldots 1/10$; für kurze Wellen ist ferner $\hbar\omega \approx 1/50$ [eV], $n \approx 1$. Der angegebene Ausdruck wird also von der Größenordnung 1/100 [eV], während sich für $b_0 C_0$ einige [eV] ergeben, d.h., man kann den Beitrag der kernnahen Gebiete auch dann vernachlässigen, wenn die Funktion φ_0 dort recht große Werte annimmt, wie es der obigen Abschätzung zugrunde liegt.

Herrn Professor Dr. W. Franz bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für fördernde Diskussionen und für die Bereitstellung eines Stipendiums aus Mitteln des Wirtschaftsministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

[*1*] bis [*16*] siehe Teil I. — [*17*] Tibbs, S. R.: Trans. Faraday Soc. **35**, 1471 (1939). — [*18*] Prokofjew, W. K.: Z. Physik **58**, 255 (1929). — [*19*] Pekar, S. I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle. Berlin 1954. [*20*] Redfield, A. G.: Phys. Rev. **94**, 537 (1954).

Dr. R. Veelken, Münster i. Westf.,
Institut für Theoretische Physik der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 558—564 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Das $K\alpha$-Dublett von Schwefel in Metallsulfiden.

Von

ALFRED FAESSLER und MARGOT GOEHRING.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 2. Mai 1955.)

Es werden neue Messungen der Wellenlängen des $K\alpha$-Dubletts von Schwefel in Metallsulfiden wiedergegeben und im Zusammenhang mit älteren Messungen diskutiert. Für alle chemisch und kristallographisch definierten einfachen Sulfide liegt das Dublett innerhalb eines engen Wellenlängenbereichs auf der langwelligen Seite von dem des freien Elements; die Verschiebung beträgt im Mittel 0,33 XE entsprechend 0,14 eV. Die Annahme, daß in Sulfiden mit tetraedrischer Struktur wie der Zinkblende eine im wesentlichen kovalente Bindung vorliegt, ist mit den Ergebnissen dieser Untersuchung schwer zu vereinbaren.

Einleitung.

Bei den älteren Untersuchungen der Bindungsabhängigkeit des K-Emissionsspektrums von Schwefel wurden die Substanzen in der üblichen Weise auf der Antikathode der Röntgenröhre mit Kathodenstrahlen erregt. Die so erhaltenen Spektren ließen keine Unterschiede der Wellenlängen des $K\alpha$-Dubletts des elementaren und des sulfidischen Schwefels erkennen[1]. Da man auf Grund der bei den K-Absorptionskanten beobachteten Verschiebungen auch bei den K-Linien meßbare Wellenlängenunterschiede nicht nur für das Element einerseits und die Sulfide andererseits, sondern auch für die verschiedenen Sulfide selbst erwarten konnte, lag der Verdacht nahe, daß das Ergebnis durch einen Kathodenstrahleffekt gefälscht sei. In der Tat ergab sich bei Anregung mit Röntgenstrahlen (Fluoreszenz- oder Sekundärmethode) eindeutig, daß das $K\alpha$-Dublett der Metallsulfide gegenüber dem des elementaren Schwefels nach der langwelligen Seite hin verschoben ist.

Die Ergebnisse bezüglich der Lage des $K\alpha$-Dubletts für die einzelnen Sulfide waren zunächst weniger eindeutig. Bei der ersten Anwendung der Sekundärmethode durch FAESSLER[2] zeigten sich kleine, aber reelle Differenzen in der Lage des Sulfiddubletts verschiedener Metalle. Dagegen konnte LUNDQUIST[3], der sich zunächst auf wenige Schwermetall-

[1] RAY, B. B.: Phil. Mag. **50**, 505 (1925). — LUNDQUIST, O.: Z. Physik **60**, 642 (1930).

[2] FAESSLER, A.: Z. Physik **72**, 734 (1931).

[3] LUNDQUIST, O.: Z. Physik **77**, 778 (1932).

sulfide beschränkte, keine Differenzen außerhalb der Fehlergrenzen nachweisen. Als LUNDQUIST seine Untersuchungen auf weitere Sulfide ausdehnte, stellte er ebenfalls einen geringen Einfluß des Kations auf die Lage des Dubletts fest[4]; für die Mehrzahl der von ihm untersuchten Substanzen hatten die $K\alpha$-Linien zwar innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Wellenlängen, bei drei Sulfiden wurde jedoch eine Verschiebung gefunden, die deutlich außerhalb der Fehlergrenzen lag.

Die Frage wurde von uns später wieder aufgenommen, nicht zuletzt in der Erwartung, aus der Lage des $K\alpha$-Dubletts Aussagen über den Bindungscharakter der Sulfide machen zu können. Dabei schien es sich zu bestätigen, daß ein zwar kleiner, aber meßbarer Einfluß des Kations auf die Wellenlänge des $K\alpha$-Dubletts des sulfidischen Schwefels vorhanden ist[5].

Inzwischen haben wir zur weiteren Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Röntgenspektrum und Bindungszustand eine größere Zahl von Schwefelverbindungen und -komplexen mit vorwiegend homöopolarem Bindungscharakter untersucht[6]. Dabei hat sich ergeben, daß neben der Oxydationsstufe des emittierenden Atoms im wesentlichen die Elektronegativität des Bindungspartners für die Lage des $K\alpha$-Dubletts maßgebend ist.

Im Verlauf der zuletzt erwähnten Untersuchung wurden an den Verbindungen des Schwefels niederer Oxydationsstufe Beobachtungen gemacht, die für die Interpretation der Messungen an den Metallsulfiden von Bedeutung sind. Ein weiteres Resultat war die Erkenntnis, daß man zu eindeutigen Ergebnissen nur dann gelangt, wenn man sowohl chemisch als auch kristallographisch definierte Substanzen verwendet. Da diese an sich selbstverständliche Forderung früher wohl nicht immer genügend beachtet wurde, sahen wir uns veranlaßt, für die Metallsulfide eine neue Meßreihe mit einwandfreien Präparaten aufzunehmen. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Messungen und Ergebnisse.

Substanzen und Aufnahmetechnik. Alle untersuchten Sulfide wurden, soweit es sich um synthetische Produkte handelt, sorgfältig hergestellt. Bei ZnS und NiS wurden außer den synthetischen Präparaten auch die Minerale Zinkblende bzw. Millerit untersucht. Nur in Form der Minerale untersuchten wir die Sulfide $FeS_{0,93}$ (Magnetkies), $FeS_{1,098}$ (Pyrrhotin) und CuS (Covellin). Die Verbindungen wurden, wenn dies erforderlich schien, röntgenographisch durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen geprüft. Die Durchführung der röntgenspektroskopischen Aufnahmen

[4] LUNDQUIST, O.: Z. Physik **89**, 273 (1934).
[5] FAESSLER, A., u. M. GOEHRING: Naturwiss. **31**, 567 (1943).
[6] FAESSLER, A., u. M. GOEHRING: Naturwiss. **39**, 169 (1952).

nach der Sekundärmethode war dieselbe wie bei den früheren Untersuchungen. Es wurden nur gut exponierte Aufnahmen von möglichst gleicher Intensität ausgewertet, so daß der Fehler der Wellenlängenwerte im allgemeinen kaum größer als $\pm 0{,}06$ X sein dürfte.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Messungen an 18 Sulfiden sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Für 14 Sulfide liegen die Wellenlängenwerte der S $K\alpha_1$-Linie in dem kleinen Intervall zwischen 5361,11 X und 5361,23 X; sie sind also innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Außerhalb dieses Bereiches auf der kurzwelligen Seite liegen die Linien für CuS ($\lambda =$ 5361,00 X), NH_4MoS_6 ($\lambda = 5361{,}00$ X), und $(NH_4)_2MoS_4$ ($\lambda = 5361{,}04$ X); auf der langwelligen Seite liegt die $K\alpha_1$-Linie von $FeS_{1,098}$ (Pyrrhotin) mit $\lambda = 5361{,}27$ X etwas außerhalb des genannten Bereiches*.

Tabelle 1. *Wellenlängen (in XE) der $K\alpha$-Linien des Schwefels in Metallsulfiden.*

Substanz	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$\Delta\lambda$
Na_2S	5361,21	5364,14	2,93
$TiS_{1,0}$	61,11	64,00	2,89
$TiS_{1,31}$	61,20	64,07	2,87
MnS	61,21	64,10	2,89
$FeS_{0,93}$ (Magnetkies)	61,18	63,97	2,79
$FeS_{1,098}$ (Pyrrhotin)	61,27	64,07	2,80
$CoS_{1,09}$	61,11	63,97	2,86
$CoS_{1,51}$	61,18	63,87	2,69
NiS (Millerit)	61,16	63,92	2,76
NiS (NiAs-Typ)	61,17	63,96	2,79
CuS (Covellin)	61,00	63,81	2,81
ZnS (Zinkblende)	61,22	64,06	2,84
ZnS (synthetisch; Zinkblende-Typ)	61,23	64,13	2,90
GeS	61,14	64,01	2,87
MoS_3	61,11	63,98	2,87
NH_4CuS_4	61,14	64,05	2,01
$(NH_4)_2MoS_4$	61,04	63,94	2,90
NH_4MoS_6	61,00	63,84	2,84
Mittelwert	5361,15	5363,99	2,84
Mittelwert für Schwermetallsulfide nach LUNDQUIST:	5361,14	5363,99	2,85

Verschiebung des Sulfiddubletts (Mittelwert) gegen das Dublett des elementaren Schwefels ($\lambda = 5360{,}83/5363{,}66$ X): $\delta\lambda = +0{,}33$ X; $\delta E = -0{,}14$ eV.

Diese Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen der zweiten LUNDQUISTschen Untersuchungsreihe, bei der 11 von 14 untersuchten Sulfiden ein Dublett ergeben, dessen $K\alpha_1$-Linie in den Grenzen 5361,07 und 5361,23 X liegt. Die drei Sulfide, deren Dublett nicht in diesen

* Aus naheliegenden Gründen sollte den Messungen an Sulfiden, die nur in mineralischer Form untersucht wurden, kein zu großes Gewicht beigelegt werden. Indessen zeigt sich nur bei Covellin CuS eine deutliche Abweichung der Wellenlängenwerte von denen der übrigen einfachen Sulfide.

Grenzen liegt, sind MgS, Al_2S_3 und CaS; bei diesen ist das Dublett langwelliger. Wir kommen auf die von uns ebenfalls untersuchten Erdalkalisulfide weiter unten zurück.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Mehrzahl der Metallsulfide ein S $K\alpha$-Dublett ergibt, das innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Wellenlängen hat. Soweit dies bei einzelnen Sulfiden nicht zutrifft, handelt es sich um Abweichungen, die eben außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Verhältnisse sind also im wesentlichen dieselben wie bei den Sulfaten; jedenfalls ist der Einfluß des Kations im Falle der Sulfide nicht ausgeprägter als im Falle der Sulfate, obgleich man beim Sulfidion, das nicht wie das Schwefelatom des Sulfations durch Sauerstoffatome abgeschirmt ist, zunächst größere Effekte erwarten würde.

Vergleich mit den Verschiebungen der Absorptionskanten. Es ist naheliegend, die Verhältnisse, die für das $K\alpha$-Dublett der Sulfide gefunden wurden, mit den Ergebnissen bei der Untersuchung ihrer K-Absorptionskanten zu vergleichen. Während man für die Bindungsabhängigkeit der Wellenlängen von Emissionslinien und Absorptionskanten im allgemeinen weitgehend parallele Verhältnisse feststellt — die Kanten zeigen verständlicherweise größere Verschiebungen als die Linien —, liegen die Verhältnisse bei den Metallsulfiden anders. Das Verhalten der $K\alpha$-Linien unterscheidet sich hier in zweifacher Hinsicht von dem der Absorptionskanten. Während das Dublett der Sulfide gegenüber dem des Elements um den praktisch gleichen Betrag nach der langwelligen Seite verschoben ist, zeigen die Kanten Unterschiede, die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen; überdies sind sie teils kurzwelliger, teils langwelliger als die Kante des freien Elements.

Eine Deutung dieser Besonderheit scheint im Augenblick noch nicht möglich; sie setzt eine bessere Kenntnis des $K\beta$-Spektrums voraus, über dessen Lage und Struktur nur wenige zuverlässige Daten vorliegen[7].

Das $K\alpha$-Dublett der Erdalkalisulfide. Es ist nun noch die naheliegende Frage zu beantworten, wodurch bei den früheren Untersuchungen nach der Sekundärmethode der Eindruck entstehen konnte, daß die Kationen im Falle der Sulfide einen stärkeren Einfluß auf die Lage des Dubletts ausüben als im Falle der Sulfate (und auch der Sulfite). Sieht man sich das vorliegende Material daraufhin an, so zeigen sowohl die älteren als auch die neueren Meßreihen, daß die eindeutig aus dem Normalbereich herausfallenden Sulfide diejenigen der Erdalkalien (und des Aluminiums) sind, deren Dublett deutlich langwelliger ist.

Die Erdalkalisulfide sind besonders in den ersten Untersuchungen nach der Sekundärmethode herangezogen worden, da MgS und CaS

[7] Faessler, A., u. E. D. Schmid: Z. Physik **138**, 71 (1954).

wegen der niedrigen Ordnungszahl des Metallions eine kleine Eigenabsorption zeigen und daher mit relativ geringer Belichtungszeit ein gut exponiertes $K\alpha$-Dublett ergeben. Abgesehen von diesem äußeren Gesichtspunkt schienen die Sulfide der Erdalkalien (MgS, CaS, SrS, BaS) deshalb sehr geeignet, weil sie sämtlich kubisch-flächenzentriert kristallisieren (NaCl-Gitter) und damit die Möglichkeit bieten, beim gleichen Gittertyp den Einfluß der Größe des Kations zu studieren. Aus diesem Grunde haben wir uns ebenfalls eingehend mit den Erdalkalisulfiden befaßt.

Bei ihrer Untersuchung ist zu beachten, daß sie sich an der Luft zersetzen. Die Vorbereitung der Präparate für die Aufnahme erfolgte daher in einem trockenen Leuchtgasstrom. Auf diese Weise ließ sich von allen vier Substanzen ein einwandfreies S $K\alpha$-Dublett erhalten, das wie bei anderen Sulfiden langwelliger ist als das des rhombischen Schwefels. Ein regelmäßiger Gang der Wellenlänge mit der Ordnungszahl des Kations ließ sich jedoch nicht feststellen.

Im Hinblick auf die Schwierigkeit der präparativen Reindarstellung der Erdalkalisulfide prüften wir — wie das auch in anderen Fällen geschah — die Frage, wie weit sich bei Variation der Herstellungsbedingungen die Ergebnisse reproduzieren lassen. Dabei machten wir die überraschende Feststellung, daß sich für ein und dieselbe Substanz je nach der Vorgeschichte des betreffenden Präparates sehr verschiedene Wellenlängen für das $K\alpha$-Dublett ergeben. So hatte $K\alpha_1$ bei drei Proben von MgS, bei denen die Herstellungsbedingungen etwas variiert wurden, die Wellenlängenwerte $\lambda = 5361{,}36$; $5361{,}50$ und $5361{,}84$ X. Schon die Dauer des Temperns hat einen deutlichen Einfluß; für drei verschieden lang getemperte Proben des gleichen CaS-Präparats ergaben sich die Wellenlängenwerte $\lambda = 5361{,}17$; $5361{,}59$ und $5361{,}27$ X für die $K\alpha_1$-Linie. Ähnlich differierende Werte wurden für SrS gefunden. Nur im Falle von BaS wurden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte (5361,37; 5361,39 und 5361,43 X) gemessen.

Da die Präparate mit großer Sorgfalt hergestellt waren, dürfte die Konzentration der Verunreinigungen höchstens von der Größenordnung $1:10^4$ sein. Sorgfältig aufgenommene DEBYE-SCHERRER-Diagramme zeigten keine Unterschiede bei den einzelnen Sulfidpräparaten, die verschiedene Wellenlängenwerte für das Dublett ergeben hatten. Die Gitterkonstanten entsprachen den in der Literatur angegebenen Werten. Auch die Breite der DEBYE-SCHERRER-Linien war bei den verschiedenen Präparaten dieselbe. Die Präparate sind daher röntgenographisch identisch. Die beobachteten Differenzen in der Lage des Dubletts bei verschiedenen Proben derselben Substanz müssen also ihre Ursache in Unterschieden des Fehlordnungsgrades und der Störstellenkonzentration des Gitters haben.

Ähnliche Beobachtungen wie die vorliegenden sind bei Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Linienfluoreszenzspektren gemacht worden. So hat es sich bei den Untersuchungen von MgO nach der genannten Methode gezeigt, daß die Phosphoreszenzspektren von eingebautem Samarium oder Europium je nach der Vorgeschichte (Ausgangsmaterial, Herstellungsbedingung usw.) der Präparate vollkommen verschieden, jedoch durchaus scharf und definiert waren[8].

In unserem Falle liegen die Verhältnisse ganz analog, insofern das $K\alpha$-Dublett von Präparat zu Präparat deutliche Wellenlängenunterschiede aufweist, wobei aber in jedem Falle die beiden normalen scharfen Linien beobachtet werden.

Trotz weitgehender Variierung der Ausgangsmaterialien und der Herstellungsbedingungen ist es uns nicht gelungen, bei den Erdalkalisulfiden (BaS vielleicht ausgenommen) zu eindeutigen Endwerten für die Wellenlängen des Dubletts zu gelangen. Bei Berücksichtigung der gesamten vorliegenden Messungen gewinnt man den Eindruck, daß die Wellenlängen für die Erdalkalisulfide zu größeren Werten tendieren, als sie für die übrigen Metallsulfide gefunden werden, doch läßt sich etwas Endgültiges darüber nicht sagen.

Die Schwierigkeiten, denen wir bei den Erdalkalisulfiden begegnet sind und die im gleichen Maße bei keiner anderen Substanz auftraten, sind vielleicht nicht so erstaunlich, wenn man bedenkt, daß diese Substanzen durch eine Reaktion im festen Zustand [MeO (fest) $+ H_2S = MeS + H_2O$] erhalten werden. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß auf diesem Wege hergestellte Präparate einen besonders hohen Fehlordnungsgrad aufweisen, der zudem in kaum reproduzierbarer Weise von Zufälligkeiten bei der Herstellung abhängt.

Der Bindungstyp der Sulfide. Wenn man daher von den Erdalkalisulfiden und dem Al_2S_3, bei dem die Verhältnisse analog liegen mögen, absieht, so ergibt sich also, daß die Wellenlängenwerte des S $K\alpha$-Dubletts der einfachen, nicht komplexen Metallsulfide nur geringfügige Schwankungen um den Mittelwert $\lambda = 5361{,}14/5363{,}99$ X zeigen.

Dieses Ergebnis ist im Zusammenhang mit der Frage der Bindungsart in den Sulfiden von Interesse. Nach der üblichen Auffassung repräsentieren die untersuchten Sulfide, wie die Tabelle 1 zeigt, drei Typen von Festkörpern, nämlich Ionenkristalle, weitgehend kovalente Kristalle und metallähnliche Phasen. Insbesondere wird für Stoffe mit tetraedrischer Struktur wie die Zinkblende eine im wesentlichen kovalente Bindung angenommen[9], eine Annahme, die mit Betrachtungen der Abstände der

[8] Tomaschek, R.: Ergebn. exakt. Naturw. **20**, 268 (1942).

[9] Vgl. z. B. L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. Ithaca 1948. — Coulson, C. A.: Valence. Oxford 1953.

Gitterbausteine in isoelektrischen Reihen gestützt wird. Bei rein kovalenter Bindung in ZnS müßte Zink die Ladung 2 — und Schwefel die Ladung 2+ tragen, wobei in beiden Fällen sp^3-Hybridisierung anzunehmen wäre. Im Hinblick etwa auf die Tatsache, daß Zinkblende piezoelektrisch ist, muß freilich die Annahme gemacht werden, daß neben der homöopolaren Bindung noch ein schwacher ionogener Bindungsanteil wirksam ist, so daß die tatsächlichen Ladungen kleiner sind.

Diese Vorstellungen, die sich weitgehend durchgesetzt haben, sind bisher keiner direkten experimentellen Nachprüfung unterzogen worden. Die vorliegenden Ergebnisse sind mit der Annahme einer im wesentlichen kovalenten Bindung im ZnS nur schwer in Einklang zu bringen. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse ist in Fig. 1 die Lage des $K\alpha$-Dubletts des Schwefels in den Metallsulfiden, in organischen Sulfiden, im freien Element und im Thiopiperidin (Oxydationsstufe 2+) dargestellt*. Wäre die Bindung im ZnS vorwiegend kovalenter Natur, so sollte das $K\alpha$-Dublett, wenn nicht zwischen dem des Schwefels der Oxydationsstufe 2+ und dem des Elements liegen, so doch gegenüber dem der übrigen Metallsulfide mehr oder weniger nach der kurzwelligen Seite verschoben sein. Dies ist aber, wie die Tabelle 1 zeigt, nicht der Fall. Tatsächlich liegen die Wellenlängen der Linien für ZnS — in guter Übereinstimmung für das synthetische Präparat und das Mineral — an der langwelligen Grenze des Wellenlängenbereichs der Sulfidlinien.

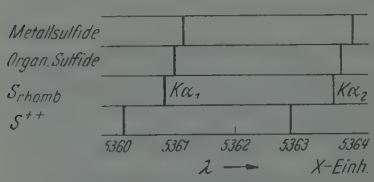


Fig. 1. S $K\alpha$-Dublett von Metallsulfiden, organischen Sulfiden, elementarem Schwefel und Thiopiperidin (Oxydationsstufe 2+).

Im ganzen scheinen die vorliegenden Ergebnisse dafür zu sprechen, daß in allen untersuchten Metallsulfiden der Schwefel als Ion mit der Ladung 2 — vorliegt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Untersuchung durch eine Sachbeihilfe unterstützt hat. Der eine von uns (F.) ist Herrn Professor Gentner für die Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

* Der für Metallsulfide benützte Wert ist der Mittelwert aus Tabelle 1. Der Wert für organische Sulfide (Mittelwert aus Messungen an sechs verschiedenen Substanzen) entstammt einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von P. Mecke. Die beiden anderen Werte sind der oben erwähnten Arbeit von Faessler und Goehring (s. Fußnote 6, S. 559) entnommen.

Professor Dr. A. Faessler, Freiburg i. Br.,
Physikalisches Institut der Universität.
Professor Dr. Margot Goehring, Heidelberg,
Chemisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 565—584 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg.

Zum β-Zerfall des Rubidiums 87: Nachprüfung des Zerfallsschemas und Neubestimmung der Halbwertszeit*.

Von

INGEBORG GEESE-BÄHNISCH.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Mai 1955.)

Messungen an natürlichem Rb in einem Doppelzählrohr ergaben keine Koinzidenzen, die auf gleichzeitiger Emission von β-Teilchen und Konversionselektronen beruhen. Da ein konvertierter γ-Übergang somit nicht existiert und unkonvertierte γ-Strahlung bisher nicht gefunden wurde, führt der β-Zerfall des ^{87}Rb direkt auf den Grundzustand des ^{87}Sr. — Aus zahlreichen Aktivitätsmessungen der letzten 10 Jahre wurde stets eine Halbwertszeit des ^{87}Rb von $T \approx 6 \cdot 10^{10}$ a abgeleitet, obwohl die gemessenen spezifischen Aktivitäten um mehr als den Faktor 2 streuten. Bei der hier versuchten Neubestimmung im Doppelzählrohr zeigte sich, daß zu geringe elektrische Leitfähigkeit der Präparatunterlagen zu beträchtlichen Zählverlusten führen kann. Präparate auf gut leitenden Unterlagen ergaben unkorrigiert bereits $T < 5{,}2 \cdot 10^{10}$ a. Korrektur für Absorption in Präparat und Unterlage

führt auf $T = \left(4{,}3 \begin{smallmatrix} +0{,}3 \\ -0{,}2 \end{smallmatrix}\right) \cdot 10^{10}$ a.

Bei geologischen Altersbestimmungen mit der Rb/Sr-Methode erhielt ALDRICH mit $T = 6{,}1 \cdot 10^{10}$ a im allgemeinen höhere Gesteinsalter als andere Methoden sie ergeben. Übereinstimmung würde sich bei seinen bisherigen Messungen mit

$T \approx 5 \cdot 10^{10}$ a, nicht aber mit $T = 4{,}3 \cdot 10^{10}$ a ergeben.

I. Übersicht und Problemstellung.

Obwohl die 1905 durch J. J. THOMSON [*31*] entdeckte β-Aktivität des natürlichen Rubidiums seitdem in zahlreichen Arbeiten untersucht wurde, stehen die Daten dieses Zerfalles zum Teil bis heute nicht zweifelsfrei fest. Genaue Messungen werden erschwert durch die hohe Halbwertszeit, die relativ niedrige Zerfallsenergie und vor allem durch die Form des dreifach verbotenen β-Spektrums (Kernspinänderung $\Delta I = 3$ [*14*], mit Paritätswechsel [*19*]), welches einen ungewöhnlich hohen Anteil sehr energiearmer Elektronen enthält: Die obere Grenzenergie ist $E_0 \approx 275$ keV [*3*], [*5*], [*20*], aber nur etwa 5% der β-Teilchen haben Energien über 130 keV, bei mindestens 25% liegt die Energie unter 20 keV [*5*], [*20*]. Bei der Messung des β-Spektrums und bei der Auszählung der β-Teilchen zur Bestimmung der Halbwertszeit müssen

* D 4. — Über den ersten Teil dieser Arbeit (Zerfallsschema) wurde auf dem Deutschen Physikertag in Berlin, September 1952 [*1*], über den zweiten (Halbwertszeit) auf der Physikertagung in Hamburg, September 1954 [*9*] berichtet.

deshalb, um die Absorptionsverluste im Präparat niedrig zu halten, sehr dünne, und, wegen der hohen Halbwertszeit, entsprechend großflächige Präparate verwendet werden. Die ungewöhnliche Form des Rb-β-Spektrums macht es verständlich, daß vor allem ältere Messungen von Halbwertszeit und Zerfallsenergie wenig genau sind.

O. HAHN und Mitarbeiter [*10*], [*22*], [*29*] ermittelten 1938 die Halbwertszeit des ^{87}Rb nach einer Methode, bei der die Absorption von β-Teilchen ohne Einfluß ist: Aus einem Lepidolithen isolierten sie das Rb und das Sr. Das Sr erwies sich als reines ^{87}Sr [*29*], während das natürliche Sr mehr als 80% ^{88}Sr enthält. Damit war gezeigt, daß ^{87}Rb das β-aktive Isotop ist, und aus dem Rb/Sr-Verhältnis und dem bekannten geologischen Alter des Minerals folgte eine Halbwertszeit von $T < 6{,}3 \cdot 10^{10}$ a. Nach Angabe der Autoren [*29*] können alle bei der Altersbestimmung nach der U/Pb-Methode und bei der Bestimmung des Rb/Sr-Verhältnisses möglichen Fehler nur zu einem zu großen Wert der Halbwertszeit geführt haben. Der genannte Wert wird deshalb ausdrücklich als *obere Grenze* bezeichnet. Eine untere Grenze wird nicht angegeben.

Alle seitdem durch Auszählung der β-Teilchen gewonnenen Werte der Halbwertszeit liegen zwischen 5,8 und $6{,}5 \cdot 10^{10}$ a, in guter Übereinstimmung mit dem geologischen Wert von HAHN und Mitarbeitern. Die gemessenen spezifischen Aktivitäten aber, aus denen diese Halbwertszeiten berechnet wurden, streuen um mehr als den Faktor 2, von $\dot{n} = 22{,}8$ bis $\dot{n} = 49{,}6$ β-Teilchen/min · mg RbCl. (In Tabelle 1 sind die Meßwerte, die angewandten Korrekturen und die Halbwertszeiten zusammengestellt.) Der letztgenannte von Frau KEMMERICH [*18*] gemessene Wert fällt aus allen anderen Messungen weit heraus. Sie zählte die von RbCl-Präparaten in den Raumwinkel $\Omega = 2\pi$ emittierten β-Teilchen, maß also in „2π-Geometrie", und erhielt $\frac{\dot{n}}{2} = 24{,}8$, woraus sich $\dot{n} = 49{,}6$ für den Raumwinkel $\Omega = 4\pi$ ergibt. Daraus folgt der bisherige „Standardwert" von $T = 6{,}0 \cdot 10^{10}$ a nur unter der Annahme, daß bei jedem Zerfall außer dem β-Teilchen ein Konversionselektron von einer zu 100% konvertierten γ-Strahlung emittiert wird, d.h. daß der Zerfall des ^{87}Rb auf ein angeregtes Niveau des ^{87}Sr-Kernes führt*. Ohne diese Annahme errechnet man aus der Messung von Frau KEMMERICH mit der von ihr bestimmten Korrektur für Rückstreuung aus der Unterlage (10%) den Wert $T = 4{,}0 \cdot 10^{10}$ a; der Wert $T = 6 \cdot 10^{10}$ a würde sich nur bei Annahme einer Rückstreuung von über 60% ergeben. Eine so hohe Rückstreuung ist jedoch für β-Strahler in gleicher Geometrie und auf gleicher Unterlage niemals gemessen worden.

* Auf dies Zerfallsschema hatten HAXEL und HOUTERMANS [*12*] aus ihren Koinzidenzmessungen am Rb geschlossen.

Tabelle 1. *Bisherige Messungen der Halbwertszeit des ^{87}Rb.*

	Autoren	Meß-methode	Ausgenutzter Raumwinkel Ω	In Ω gemessene spezifische Aktivität (min · mg RbCl)$^{-1}$	Auf Raumwinkel 4π umgerechnet (min · mg RbCl)$^{-1}$	Dünnste RbCl-Schicht	Korrektur für Absorption in RbCl-Schicht	Korrektur für Rückstreuung	100%ige Konversion angenommen	T in 10^{10} a	Bemerkungen
1	MÜHLHOFF (1930)	Zählrohr	—	—	—	1,5 mg/cm²	—	—	nein	12	
2	ORBAN (1931)	Nebelkammer	—	—	—	Sättigungsdicke	mit Massenabsorpkoeffizient	—	nein	4,3	
3	HAHN, STRASSMANN und WALLING (1938)	geologisch	—	—	—	—	—	—	—	6,3	*obere* Grenze für T
4	EKLUND (1946)	Zählrohr	0,035 · 4π	0,8	22,8	0,34 mg/cm²	graphisch	—	nein	5,8 ± 1,0	
5	HAXEL und HOUTERMANS (1948)	Zählrohr	4π	27,2	27,2	0,1 mg/cm²	keine	—	gleichgültig	6,5 ± 0,6	
6	KEMMERICH (1949)	Zählrohr	2π	24,8	49,6	0,025 mg/cm²	keine	10%	ja	6,0 ± 0,6	RbCl aufgedampft
7	CURRAN, DIXON und WILSON (1951)	Zählrohr	2π	14,7	29,4	0,128 mg/cm²	4,5%	7,5%	nein	6,15 ± 0,3	RbCl aus Lösung auskristallisiert
8	KANTER (1952)	Zählrohr	2π	24—25		etwa 0,1 mg/cm²	—	—	—	—	gleiche Meßbedingungen wie KEMMERICH
9	McGREGOR und WIEDENBECK (1952)	Zählrohr	4π	28,3	28,3	etwa 0,025 mg/cm²	graphisch	—	gleichgültig	6,23 ± 0,3	Folie (Zapon plus Al) nur 25 µg/cm²
10	LEWIS (1952)	Szintillationszähler RbJ (Tl)	4π	23,4 (umgerechnet auf RbCl)	23,4	—	—	—	gleichgültig	5,9 ± 0,3	Zahl der β-Teilchen unter 17,5 keV durch Extrapolation ermittelt
11	FLINTA und EKLUND (1954)	Zählrohr	0,0545 · 4π	1,4	25,5	0,11 mg/cm²	graphisch	—	nein	6,1 ± 0,2	verschiedenste Korrekturen
12	McGREGOR und WIEDENBECK (1954)	Zählrohr	4π	—	—	—	—	—	—	6,2 ± 0,3	Präparat mit ^{87}Rb angereichert; Folie und Präparat zusammen nur 50 µg/cm²

Sah man also die Emission von Konversionselektronen beim Rb-β-Zerfall als nicht gesichert an — und diese Möglichkeit scheinen HAXEL und HOUTERMANS selbst bald erwogen zu haben [*13*] — und war weiter die Messung von Frau KEMMERICH richtig, so widersprach diese Messung entweder den übrigen Bestimmungen der Halbwertszeit oder den vorliegenden Rückstreuungsmessungen. Es schien daher angebracht, das Zerfallsschema zu überprüfen und die Halbwertszeit neu zu bestimmen.

Die Beseitigung der vorliegenden Widersprüche schien vor allem notwendig wegen der Bedeutung der genauen Kenntnis der Halbwertszeit des ^{87}Rb für geologische Altersbestimmungen. Nach Abschluß der Messungen wurde bekannt, daß ALDRICH und Mitarbeiter nach der Rb/Sr-Methode mit dem von ihnen angenommenen Wert von $T = 6{,}1 \cdot 10^{10}$ a im allgemeinen höhere Gesteinsalter erhielten als sich nach anderen Methoden ergaben. Mit $T \approx 5 \cdot 10^{10}$ a würden die Ergebnisse meist übereinstimmen *.

II. Zerfallsschema des ^{87}Rb.

1. Vorbemerkung.

Im folgenden wird die Zählrate, d.h. die Zahl der Zählstöße in einer beliebigen Zeiteinheit, meist einer Minute, mit $\dot{N}$, die spezifische, d.h. die auf ein Milligramm RbCl bezogene Zählrate, mit $\dot{n}$ (min · mg RbCl)$^{-1}$ bezeichnet. Beide Symbole werden entsprechend der jeweiligen Bedeutung indiziert. Mit $\dot{n}$ ist speziell auch die *gemessene* spezifische Aktivität bezeichnet, die *wahre* spezifische Aktivität dagegen mit $\dot{n}_w$, die wahre Aktivität, d.h. die Zerfallsrate, mit $\dot{N}_w$.

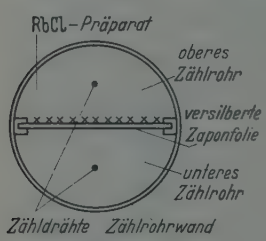


Fig. 1.
Schnitt durch das 4 π-Zählrohr.

2. Einleitung.

HAXEL und HOUTERMANS [*12*] maßen 1948 in einem Doppelzählrohr (4π-Zählrohr) (Fig. 1) an RbCl-Schichten, die auf versilberte Zaponfolien aufgedampft waren, die Zählraten $\dot{N}_o$ und $\dot{N}_u$ im oberen und unteren Zählrohr und die Koinzidenzrate $\dot{N}_k$. Sie fanden das Verhältnis $\dot{N}_o : \dot{N}_u : \dot{N}_k = 3:2:1$ (nach Abzug der Nulleffekte) und schlossen daraus, daß bei jedem Zerfall gleichzeitig zwei Elektronen — β-Teilchen und Konversionselektron — emittiert werden, von denen eines so energiearm ist, daß es die Folie nicht durchdringen kann. Unter dieser Annahme ergibt sich genau das angegebene Verhältnis der Zählstöße [*12*].

---

* Briefliche Mitteilung von L. T. ALDRICH (Carnegie Institute for Terrestrial Magnetism, Washington D. C.) vom 14. 10. 54.

Koinzidenzen können jedoch auch andere Ursachen haben; sie können z.B. durch β-Teilchen hervorgerufen werden, welche aus der Wand oder dem Gas eines der Zählrohre zurückgestreut werden, die Folie durchdringen und so auch das andere Zählrohr zünden. Sollten die von HAXEL und HOUTERMANS gefundenen Koinzidenzen auf diese oder auch eine andere Weise, jedenfalls aber nicht durch gleichzeitige Emission zweier Elektronen, entstanden sein, so müßte das von ihnen gefundene Zahlenverhältnis zufällig sein.

Auf die von HAXEL und HOUTERMANS gefundene Halbwertszeit ist Zahl und Ursache der Koinzidenzen ohne Einfluß, worauf von ihnen selbst hingewiesen wird [*13*]. Die aus den drei Meßwerten $\dot{N}_o$, $\dot{N}_u$ und $\dot{N}_k$ berechnete Zahl $\dot{N} = \dot{N}_o + \dot{N}_u - \dot{N}_k$ ist nämlich die im 4π-Zählrohr registrierte Zahl der *Zerfälle:* Jeder überhaupt registrierte Zerfall erhöht $\dot{N}$ um eins, gleichgültig, ob er nur in einem Zählrohr oder in beiden Zählrohren gleichzeitig registriert wird. Halbwertszeit-Bestimmungen in 4π-Geometrie sind also vom Zerfallsschema unabhängig. (Bei Messungen in 2π-Geometrie dagegen muß man das Zerfallsschema kennen. Ist hier jedes β-Teilchen von einem Konversionselektron begleitet, so mißt man, von der Rückstreuung ganz abgesehen, im Raumwinkel 2π nicht $^1/_2$, sondern $^3/_4$ der Zerfälle [*18*].) — Die in 4π-Geometrie gemessene Aktivität kann nur noch durch Absorption in Folie und Präparat gefälscht sein.

3. *Apparatur, Experimentelles.*

Zur Untersuchung des Zerfallsschemas diente ein 4π-Zählrohr, das in seinem Aufbau dem von HAXEL und HOUTERMANS benutzten entsprach (Fig. 1). Mantel und Deckel bestanden aus Messing; der Innendurchmesser des Zylinders betrug 40 mm, die Zähldrahtlänge 100 mm. Die beiden Zählrohre waren durch eine Zaponfolie von etwa 15 cm² getrennt, die auf einen in den Zylinder einschiebbaren Messingrahmen aufgebracht war. Die Folie wurde beiderseits mit Silber und, nach Messung des Nulleffekts, einseitig mit RbCl bedampft. Nach Angabe des Lieferanten (Dr. W. FRANKE, Frankfurt a.M.) war das RbCl praktisch frei von Cs und enthielt weniger als 0,15 Gewichtsprozente Kalium. Die β-Aktivität des K trägt demnach weniger als $0{,}1\,^0/_{00}$ zur Strahlung bei [*15*]. Somit waren weder Zählrate noch Präparatgewicht zu korrigieren. — Im folgenden heißt das Zählrohr, in dem sich das Präparat befindet, „oberes", das andere „unteres" Zählrohr. Bei Füllung mit 120 Torr Ar-Alkohol-Gemisch (10:1) lagen die Einsatzspannungen zwischen 1100 und 1200 V. Die Zählplateaus waren durchschnittlich 100 V lang und hatten eine Steigung von 2 bis 8%/100 V. Gezählt wurde jeweils bei einer Spannung, die 25 V über dem Plateaubeginn lag. — Das Doppelzählrohr war allseitig mit 2,5 cm Blei abgeschirmt.

Mit drei Zählvorrichtungen wurden gleichzeitig die Zählraten $\dot{N}_o$ und $\dot{N}_u$ im oberen und unteren Zählrohr und die Koinzidenzrate $\dot{N}_k$ ermittelt (Fig. 2). — Folien und aufgedampfte Schichten wurden mit einer Mikrowaage gewogen.

4. *Meßergebnisse und Folgerungen.*

a) Nulleffekt. Hier sollen nur einige für die weitere Untersuchung mitunter wichtige Beobachtungen zusammengestellt werden. 1. Die Zählrate $\dot{N} = \dot{N}_o + \dot{N}_u - \dot{N}_k$ hing praktisch nicht davon ab, ob versilberte Zaponfolien verschiedener Dicke oder ein 0,8 mm starkes Messingblech als Trennwand zwischen die beiden Zählrohre eingeschoben wurden. 2. Der Koinzidenzen-Nulleffekt $\dot{N}_k$ war bei senkrechter Lage der Trennfolie merklich (rund 20%) geringer als bei waagerechter, während der Gesamtnulleffekt $\dot{N}$ von der Lage der Folie praktisch nicht abhing. Die Abhängigkeit von $\dot{N}_k$ von der Lage der Folie ist auf den Höhenstrahlungsanteil an den Koinzidenzen zurückzuführen. 3. Wurde das Zählrohr mit einer 0,5 mm dicken, mit Aquadag leitend gemachten Zelluloidfolie ausgelegt, so sanken Nulleffekt und Koinzidenzen-Nulleffekt um 20 bis 25% *.

b) Messungen mit RbCl. Nach Bedampfen der Folien mit RbCl traten zunächst zusätzliche Koinzidenzen auf; das Verhältnis $\dot{N}_o : \dot{N}_u : \dot{N}_k$ (nach Abzug der Nulleffekte) war jedoch von Folie zu Folie verschieden. Eine genaue Untersuchung zeigte dann, daß innerhalb der Fehlergrenzen alle diese Koinzidenzen durch zwei Störeffekte und nicht durch Konversionselektronen verursacht wurden.

1. Der größte Teil der zusätzlichen Koinzidenzen rührte von Photonen her, die bei der Entladung eines der Zählrohre entstehen, durch Löcher oder Risse in der Folie in das andere Zählrohr gelangen und es durch Photoeffekt ebenfalls zünden. Den Einfluß solcher Löcher zeigte z.B. Folie 13. Sie hatte, als sie nach der Messung aus dem Zählrohr genommen wurde, einen kleinen Riß. Nach Verkleben des Risses mit einem Stückchen Zellonfolie sank $\dot{N}_k$ von 50 auf 38 min^{-1}. (Natürlich war auch ein Teil des Koinzidenzen-*Nulleffektes* auf solche Risse zurückzuführen, meist aber entstanden die Risse erst bei der RbCl-Aufdampfung.) — Den Einfluß der Entladungsphotonen auf die Koinzidenzrate zeigt weiter folgende Beobachtung: Bei den ersten Messungen reichte die Trennwand zwischen beiden Zählrohren nicht ganz bis an die Deckel

* Eine befriedigende Erklärung dieser starken Abnahme wurde nicht gefunden. — Um einen die Messung fälschenden Störeffekt kann es sich nicht handeln, da die Zahl der vom Rb herrührenden Zählstöße durch die Zelluloidschicht nicht beeinflußt wurde.

heran, so daß Photonen durch den Zwischenraum von einem Zählrohr ins andere gelangen konnten. Nach Verlängerung der Trennwand bis an die Deckel heran sank die Koinzidenzrate um rund ein Drittel. — Sticht man schließlich mit einer Nadel genügend viele Löcher in die Folie, so kann man Koinzidenz bei jedem Zählstoß erreichen.

Zur Ausschaltung der durch Photonen erzeugten Koinzidenzen wurde in der Folge nur noch an lochfreien Folien gemessen. Ob eine Folie lochfrei, d.h. für die Entladungsphotonen undurchlässig ist, kann objektiv im Zählrohr geprüft werden: Bei lochfreier Folie muß die Zählrate in jedem der Zählrohre *unabhängig* davon sein, ob das andere in Betrieb ist oder nicht.

Bei lochfreien Folien war die Koinzidenzrate nach Bedampfung mit RbCl nur noch wenig höher als vorher. Spätere genauere Messungen zeigten, daß die spezifische Rate $\dot{n}_k'$ dieser nicht durch Photonen verursachten Koinzidenzen in einem weiten Bereich nur wenig von Präparat- und Foliendicke abhing, und zwar war $\dot{n}_k' = 3$ bis 4/min · mg RbCl (siehe S. 578/79, Tabelle 2 und Fig. 4b).

2. Es blieb zu prüfen, wie diese nicht von Photonen, sondern offenbar vom Rb herrührenden Koinzidenzen zustandekommen. Zumindest zum Teil konnten sie durch β-Teilchen, die aus der Wand eines Zählrohres durch die Folie hindurch ins andere Zählrohr zurückgestreut wurden, verursacht sein. Da die Rückstreuung mit sinkender Kernladungszahl des streuenden Materials abnimmt [7], wurde die Messingwand des Zählrohrs mit Materialien kleinerer Ordnungszahl belegt. Nach Einlegen einer 15 μ starken Aluminiumfolie war die Koinzidenzrate praktisch ungeändert. Wurde jedoch eine 0,5 mm dicke, mit Aquadag leitend gemachte Zelluloidfolie eingelegt, so waren die Koinzidenzraten bei Folien mit und ohne RbCl innerhalb der Fehlergrenzen gleich, d.h. die wenigen nicht von Photonen erzeugten Koinzidenzen, die bei einer Zählrohrwand aus Messing noch auftraten, müssen durch β-Teilchen verursacht worden sein, die aus der Wand zurückgestreut wurden. — Die oben erwähnte weitgehende Unabhängigkeit von $\dot{n}_k'$ von der Schichtdicke (Präparat und Folie) ist nun verständlich: Nur die energiereichsten β-Teilchen, welche bei den verwendeten Schichtdicken nur selten in der Schicht absorbiert werden, können aus der Wand ins andere Zählrohr zurückgestreut werden.

Alle beobachteten Koinzidenzen sind somit innerhalb der Meßgenauigkeit durch Störeffekte erklärt, woraus folgt, daß Konversionselektronen beim ^{87}Rb, wenn überhaupt, sicher nur bei einem sehr geringen Bruchteil der Zerfälle auftreten. Dieser Befund ist im Einklang mit zwei Untersuchungen von anderer Seite: 1. Curran und Mitarbeiter [5] suchten in einem Proportionalzählrohr vergeblich nach der Röntgenstrahlung,

die der Emission von Konversionselektronen folgen muß. 2. McGREGOR und WIEDENBECK [23] verglichen in einem 4π-Zählrohr die Koinzidenzraten beim ^{87}Rb mit denen beim ^{35}S (reine β-Strahlung mit einer oberen Grenzenergie von $E_0 = 169$ keV) und beim ^{199}Au (drei β-Spektren und drei γ-Linien, Konversionselektronen bei rund 40% der Zerfälle). Der Vergleich zeigte, daß ^{87}Rb keine Konversionselektronen emittiert.

Das ^{87}Rb besitzt somit keinen konvertierten γ-Übergang. Unkonvertierte γ-Strahlung andererseits wurde bei keiner der zahlreichen Untersuchungen des Rb gefunden. (Eine etwa bisher nicht nachgewiesene sehr energiearme γ-Strahlung hätte bei der Untersuchung durch CURRAN gefunden werden müssen, wenn sie bei einem merklichen Bruchteil der Zerfälle aufträte).

^{87}Rb emittiert also weder Konversionselektronen noch γ-Quanten. *Sein β-Zerfall führt somit direkt auf den Grundzustand des ^{87}Sr.*

III. Neubestimmung der Halbwertszeit des ^{87}Rb.

1. Einleitung.

Die neueren Bestimmungen der spzifischen Aktivität des ^{87}Rb wurden meist in 2π- oder 4π-Geometrie durchgeführt (s. Tabelle 1).

Mißt man in 2π-Geometrie, so wird die Messung durch zwei gegenläufige Effekte gefälscht: 1. Rückstreuung aus der Unterlage, 2. Absorption im Präparat. Je nachdem, welcher dieser beiden Effekte überwiegt, wird die Zählrate größer oder kleiner als die Zerfallsrate. Eine Korrektur ist schwierig: Die in der Literatur mitgeteilten Rückstreuungskoeffizienten weichen sehr voneinander ab, da sie stark von der Geometrie und anderen Versuchsbedingungen abhängen, und zudem könnte beim Rb wegen der ungewöhnlichen Form des β-Spektrums die Rückstreuung von der bei anderen β-Strahlern gemessenen erheblich abweichen. Eine Messung der Einflüsse von Rückstreuung und Absorption schien nicht einfach, da beide stets zusammen auftreten.

In 4π-Geometrie dagegen fälscht die Rückstreuung die Messung nicht: Es ist gleichgültig, ob ein β-Teilchen im „oberen" oder „unteren" Zählrohr oder in beiden zugleich registriert wird. Die Messung wird hier lediglich durch Absorption von β-Teilchen in Präparat und Unterlage gefälscht, und die Zählrate ist stets kleiner als die Zerfallsrate. Eine Korrektur erschien hier einfach: Macht man Folien und Präparate immer dünner, so sollte man schließlich auf die spezifische Zählrate bei der Dicke Null, d.h. auf die wahre spezifische Zerfallsrate extrapolieren können. — Deshalb wurde im 4π-Zählrohr (Fig. 1) gemessen.

2. *Apparatur und Meßverfahren.*

Um den Nulleffekt zu verringern, wurde ein 4π-Zählrohr aus Elektrolytkupfer* hergestellt und allseitig mit 5 cm Blei und 10 cm Eisen abgeschirmt. Der Nulleffekt sank dadurch auf etwa 70 Zählstöße/min gegenüber 85/min in der in Teil II beschriebenen Anordnung. Die bedampfbare Folienfläche wurde auf 20 cm² erhöht. Die gesamte elektronische Apparatur war durch einen FARADAY-Käfig gegen elektromagnetische Störimpulse abgeschirmt.

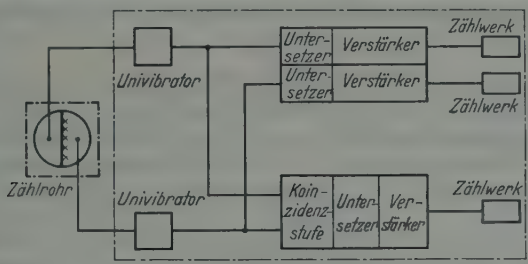


Fig. 2. Blockschaltbild der Zählanordnung.

Bei jeder Folie wurden vor und nach dem Bedampfen mit RbCl drei Messungen gemacht, und zwar wurden bestimmt

1. mit parallel geschalteten Untersetzern die Zählrate

$$\dot{N} = \dot{N}_o + \dot{N}_u - \dot{N}_k \qquad \text{(s. S. 569)},$$

2. mit drei Zählvorrichtungen gleichzeitig die Einzelwerte von $\dot{N}_0$, $\dot{N}_u$ und $\dot{N}_k$ zur Kontrolle der ersten Messung und zum Vergleich mit der dritten,

3. die Zählraten $\dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u'$, die man im oberen und unteren Zählrohr erhält, wenn jeweils das andere außer Betrieb gesetzt ist (Zähldraht und Mantel auf gleichem Potential).

(Zur Orientierung über die Schaltungen vgl. Fig. 2).

$\dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u'$ können von $\dot{N}_o$ und $\dot{N}_u$ verschieden sein, weil sehr dünne Folien die Photonen der Zählrohrentladung durchlassen, auch wenn sie lochfrei sind**. $\dot{N}_o$ und $\dot{N}_u$ enthalten daher Zählstöße, die von Photonendurchzündungen herrühren, $\dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u'$ nicht. Ein Vergleich der Werte $\dot{N}_o$ und $\dot{N}_u$ mit $\dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u'$ erlaubt daher, die Photonenkoinzidenzen von anderen zu trennen (genaueres s. S. 580).

* Elektrolytkupfer ist im allgemeinen weniger radioaktiv verunreinigt als Hüttenkupfer.

** Reine Zaponfolien von mehr als 30 μg/cm² waren im allgemeinen undurchlässig. Nach Aufdampfen von wenigen μg/cm² Silber wurden sie oft durchlässig. Das Silber scheint als reflexmindernde Schicht zu wirken.

Jede Messung (vor und nach Bedampfen mit RbCl), die stets von 25 zu 25 V über das ganze Zählplateau mit einer statistischen Genauigkeit von 1% für jeden Punkt durchgeführt wurde, erforderte so eine Meßzeit von einer Woche und mehr. Die zur Auswertung benutzten Werte der Tabelle 2 sind dem Plateau 25 V über dessen Beginn entnommen. Ihre statistische Genauigkeit ist daher besser als 1%.

Bevor die Messungen besprochen werden, seien einige dabei gemachte Beobachtungen erwähnt, die zwar das Endergebnis nicht beeinflußten, deren Kenntnis aber bei ähnlichen Untersuchungen nützlich sein mag.

In den ersten Monaten der Untersuchung befand sich beim Aufdampfen des RbCl keine Kühlfalle im Aufdampfraum. Die im Vakuum glasklaren Schichten wurden bei Lufteinlaß milchig trübe, wie auch von Frau KEMMERICH [*18*] beschrieben. Unter dem Mikroskop zeigten sich die Folien völlig dicht von stäbchenförmigen Kristallen bedeckt, deren größte Ausdehnung etwa 2 μ war. Nach Einbau einer Kühlfalle mit flüssiger Luft änderte sich das Aussehen der Schichten bei Lufteinlaß nicht mehr. Auch bei Aufbewahrung an Luft blieben sie wochenlang völlig klar und trocken und zeigten unter dem Mikroskop keinerlei Struktur. Bei vorsichtigem Behauchen wurden solche Schichten milchig und zeigten unter dem Mikroskop Stäbchenstruktur. Gewicht (und Zählrate) waren vor und nach dem Behauchen gleich, d.h.: das der Schicht beim Behauchen zugeführte Wasser war nach kurzer Zeit restlos wieder verdunstet. Die Schichten waren also nicht eine Spur hygroskopisch. — Daß die Trübung der Schichten nicht mit einer Wasseraufnahme verbunden ist, wurde auch von Frau KEMMERICH [*18*] festgestellt.

Die Länge des Zählplateaus nahm mit wachsender RbCl-Schichtdicke ab. So betrug sie bei Folie 75 ohne RbCl etwa 100 V, nach der ersten RbCl-Aufdampfung (etwa 100 μg/cm²) noch etwa 75 V und nach der vierten Aufdampfung (etwa 500 μg/cm²) nur noch etwa 25 V. An anderen Folien war der Befund ähnlich. Er ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die völlig unhygroskopischen Schichten elektrisch sehr schlecht leiten. Positive Ionen, die aus der Zählrohrentladung auf die Schicht gelangen, werden dann um so langsamer aus der Silberunterlage heraus neutralisiert, je dicker die Schicht ist. So können Anhäufungen positiver Ionen, die zu Feldemission führen, bei um so kleinerer Zählrohrspannung entstehen, je dicker die Schicht ist. Die Feldemission aber ergibt Nachentladungen, die bei genügender Zahl das Plateau verkürzen. Ähnliche Effekte sind ja von oxydiertem Aluminium bekannt (MALTER-Effekt [*21*], [*28*]).

Der Beginn des Plateaus stieg in den ersten 2 Std einer Messung meist um etwa 40 V an und blieb dann konstant. Wurde das Zählrohr über Nacht abgeschaltet, so lag anschließend der Plateaubeginn wieder tiefer und stieg erneut mit der Zeit an. Dieser schon vielfach mitgeteilte Befund ist erklärlich, wenn man annimmt, daß auch im selbstlöschenden Zählrohr die Entladung sich durch Photoeffekt an der Wand ausbreitet [*16*]. Die Einsatzspannung kann dann erst konstant werden, wenn die Photoempfindlichkeit der Wand konstant geworden ist, d.h. wenn unter dem Einfluß der Entladungen Gleichgewicht der an der Wand adsorbierten Moleküle eingetreten ist.

Oft sank zu Beginn einer Messung die Zählrate etwas ab (bis zu 4%) und wurde erst nach etwa einer Stunde konstant. Dies dürfte auf der erwähnten Verschiebung der Einsatzspannung beruhen.

3. *Messungen.*

Absorptionsverluste sind um so kleiner, je dünner Folie (Zapon plus Silber) und Präparat sind. Deshalb wurde erwartet, daß die gemessene spezifische Aktivität $\dot{n}$ um so höher liegen würde, je dünner bei gleicher RbCl-Dicke die Folie war. Statt dessen fanden sich die größten spezifischen Aktivitäten bei relativ dicken Folien. Bei sehr dünnen Folien, die beiderseits mit nur 3 bis 10 μg/cm² Silber bedampft waren, waren die gemessenen spezifischen Aktivitäten von Folie zu Folie sehr verschieden, auch wenn die Dicken der Folien und der aufgedampften Schichten praktisch übereinstimmten. Schließlich fand sich eine Folie (Folie 63), bei der sich aus völlig reproduzierbaren Messungen eine negative Anzahl von Photonenkoinzidenzen errechnete. Dieser zunächst schwer verständliche Befund führte zur Lösung aller Widersprüche. Er sei deshalb im einzelnen besprochen.

Zählt man zunächst in einem Zählrohr allein die Zählrate $\dot{N}_o'$ oder $\dot{N}_u'$, während in dem anderen der Zähldraht auf Mantelpotential liegt, und schaltet dann auch das andere ein, so steigt im allgemeinen die Zählrate im zuerst allein betriebenen Zählrohr an, weil sie durch Photonendurchzündungen vergrößert wird; es ist $\dot{N}_o > \dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u > \dot{N}_u'$. Bei Folie 63 ging umgekehrt die Zählrate in jedem Zählrohr beim Einschalten des anderen zurück. Hier war $\dot{N}_o < \dot{N}_o'$ und $\dot{N}_u < \dot{N}_u'$, woraus sich eine scheinbar negative Zahl von Durchzündungen ergab. Dies war kaum anders erklärbar als dadurch, daß a) die Folie 63 für die Entladungsphotonen undurchlässig war, und b) beim Einschalten des zweiten Zählrohres sich der Feldverlauf im ersten änderte, d.h. daß die Zähldrähte einen „Durchgriff" durch die Folie zeigten. Das aber ist nur möglich, wenn eine Folie keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt.

Der Einfluß der Leitfähigkeit der Folie auf die Messung mußte deshalb genauer untersucht werden. Es zeigte sich, daß ungenügende Leitfähigkeit der Folie sich im Zählrohr experimentell in drei Erscheinungen äußert: 1. Bei schlecht leitender Folie liegt die Einsatzspannung um rund 100 V höher als bei gut leitender Folie. 2. Zählt man zunächst in einem Zählrohr allein, während in dem anderen der Draht auf Mantelpotential liegt, und schaltet dann das andere zusätzlich ein, so steigt bei schlecht leitender Folie die Einsatzspannung um rund 25 V. 3. Zählt man zunächst in einem Zählrohr allein, während in dem anderen der Draht auf Mantelpotential liegt, so sinkt, wie oben beschrieben, bei schlecht leitender Folie die Zählrate, sobald man Spannung an das andere Zählrohr legt. *Bei schlecht leitender Folie mißt man also zu wenig Teilchen.*

Dieser letztere entscheidende Effekt wird meist dadurch überdeckt, daß bei den meisten der dünnen Folien Photonendurchzündungen auftreten, wenn beide Zählrohre auf Zählspannung liegen. Er zeigt sich

dann nur, wenn eine Folie, wie Folie 63, zufällig zugleich schlecht leitet und für die Entladungsphotonen genügend undurchlässig ist. Einmal bekannt, läßt er sich an jeder schlecht leitenden Folie nachweisen: Man zählt zunächst in einem Zählrohr allein, während im anderen der Draht auf Mantelpotential liegt. Legt man dann an diesen Draht eine Spannung unterhalb der Einsatzspannung, so sinkt im ersten Zählrohr die Zählrate ab.

Die gemessene spezifische Aktivität $\dot{n}$ steigt somit unter sonst gleichen Umständen mit zunehmender Leitfähigkeit der Folie (bis zu einem bestimmten Grenzwert) an, so daß die gemessene Aktivität in gewissem Sinne ein Maß der Leitfähigkeit der Folie ist. Danach leitete Folie 63,

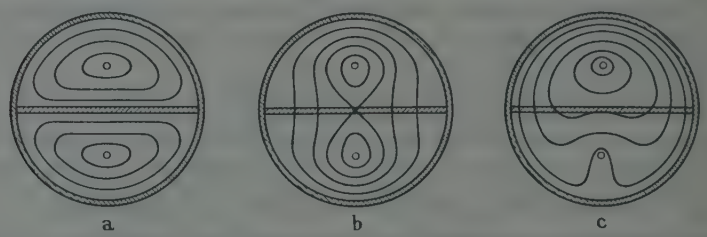


Fig. 3 a—c. Ungefährer Verlauf der Äquipotentialflächen im 4π-Zählrohr. a Bei leitender Folie; b bei nicht-leitender Folie (beide Zählrohre auf Spannung); c bei nicht-leitender Folie (ein Zählrohr auf Spannung).

verglichen mit anderen, schon relativ gut: an ihr wurde $\dot{n} = 30{,}3/\text{min} \cdot \text{mg}$ RbCl gemessen, während andere versilberte Folien Werte von $\dot{n}$ ergaben, die knapp über 20 lagen. Um die Leitfähigkeit zu verbessern, wurden bei Folie 63 nachträglich auf der RbCl-freien Seite zusätzlich 14,4 μg/cm² Silber aufgedampft. Danach sank die Einsatzspannung um 75 V, die Einsatzspannung jedes der beiden Zählrohre war jetzt unabhängig von der Spannung am anderen, und trotz der jetzt stärkeren Absorption in der Folie stieg die spezifische Aktivität von $\dot{n} = 30{,}3$ auf $\dot{n} = 31{,}7$ β-Teilchen/min · mg RbCl.

Die mehr oder weniger gute Leitfähigkeit der Folien wurde anfangs nicht für sehr entscheidend gehalten*, weil die Zahl der Zählstöße pro Sekunde klein war und deshalb erwartet wurde, daß die bei einem Zählstoß auf die Folie gelangenden positiven Ionen auch bei relativ geringer Leitfähigkeit bis zum nächsten Zählstoß neutralisiert sein würden. Wahrscheinlich werden auch die beobachteten Effekte nicht durch die schlechte Leitfähigkeit an sich, sondern durch die Potentialverteilung bewirkt, die sie erzeugt. Fig. 3 zeigt den ungefähren Verlauf der Äquipotentialflächen in den Zählrohren für die Extremfälle: a) ideal leitende Folie,

* Natürlich weiß man seit einer Reihe von Jahren, daß Unterlagen von β-Präparaten, zumal im Zählrohr, leitend gemacht werden müssen. Die Literatur zeigt jedoch, daß im allgemeinen keineswegs klar ist, wie *gut* die Unterlagen, zumindest bei energiearmen β-Strahlern, leiten müssen.

b) und c) nicht-leitende Folie, wenn b) an beiden Zählrohren, c) nur an einem Zählrohr Spannung liegt. Fig. 3 läßt erkennen, daß im Fall b die Einsatzspannung höher als im Fall a sein und daß sie in jedem der beiden Zählrohre in der beschriebenen Weise von der Spannung am anderen abhängen muß. Setzen sich im Fall b positive Ionen auf die Folie, so kehrt in Folienmitte das ohnehin kleine Feld sein Vorzeichen um, und energiearme Elektronen werden nicht mehr angezeigt. Im Fall c werden diese Zählverluste kleiner.

Im allgemeinen leiteten aufgedampfte Silberschichten erst ab 30 μg/cm² ausreichend gut; nur in Ausnahmefällen genügten dünnere Schichten.

Um organische Präparatenträger leitend zu machen, wird meist Silber benutzt. Zur Erzeugung sehr dünner leitender Schichten ist es jedoch sicher besonders ungeeignet. Wegen seiner hohen Oberflächenbeweglichkeit schlägt es sich zunächst in Form voneinander isolierter Inselchen nieder. Wachsen diese Inseln beim Bedampfen bis zur gegenseitigen Berührung, so springt die Leitfähigkeit fast momentan um mehrere Zehnerpotenzen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Aufdampfbedingungen konnte nicht festgestellt werden (vgl. auch [*11*]).

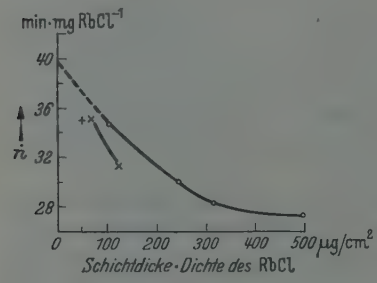
Nach den beschriebenen Messungen stand fest, daß eine Bestimmung der spezifischen Aktivität des Rb nur bei ausreichend leitenden Folien sinnvoll war. Deshalb wurden nur Messungen an solchen Folien ausgewertet, die in der oben beschriebenen Weise auf ausreichende Leitfähigkeit geprüft waren. Die Bedampfung mit rund 30 μg/cm² Ag auf beiden Seiten* und die rund eine Woche später, nach Messung der Nulleffekte, erfolgende RbCl-Bedampfung überstanden im allgemeinen nur Folien mit mindestens rund 30 μg/cm² Zapon. Dadurch war eine unerwünscht hohe Mindestdicke der Folien und damit der Mindestabsorption von β-Teilchen gegeben. Trotzdem lag bei diesen leitenden Folien die gemessene spezifische Aktivität höher als bei allen schlecht leitenden Folien, die zum Teil erheblich dünner waren. (Verwendet wurden auch die Messungen an einer Folie, die mit nur 8,3 μg/cm² Ag auf jeder Seite gut leitete, zumal diese Folie 75 die einzige war, die vier RbCl-Bedampfungen nacheinander überstand, ehe sie platzte. Leider fiel bei dieser Folie die erste RbCl-Bedampfung etwas zu stark aus.)

Tabelle 2 und Fig. 4 zeigen die an drei gut leitenden Folien gewonnenen Meßergebnisse. Bei jeder der drei Folien beträgt die bei der jeweils dünnsten RbCl-Schicht gemessene spezifische Aktivität (Fig. 4a) $\dot{n} = 35$ β-Teilchen/min · mg RbCl. Die daraus berechnete Halbwertszeit stellt eine obere Grenze dar, da $\dot{n}$ noch nicht für Absorption korrigiert ist. Somit folgt $T < 5{,}2 \cdot 10^{10}$ a.

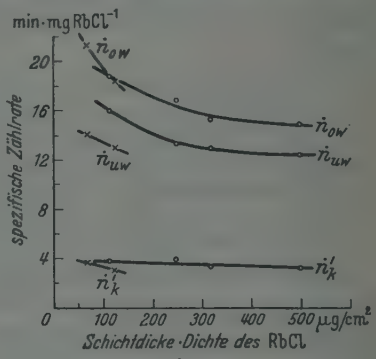
* Ob eine Ag-Bedampfung auf nur einer Seite genügt hätte, wurde nicht geprüft. Bei Messungen von W. Beckmann und E. Huster [2] an Ac-Präparaten reichte eine einseitige Bedampfung aus. Die dort verwendeten Folien waren allerdings kleiner als 1 cm².

Die an Folie 75 gemessene spezifische Aktivität ist in Fig. 4a auf Präparatdicke Null extrapoliert. Diese Extrapolation setzt voraus, daß beim Rb die Absorption auch bei sehr dünnen Schichten noch merklich ist und nicht unterhalb einer gewissen Schichtdicke vernachlässigt werden kann.

Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen mehrere Gründe: 1. Fig. 4a zeigt, daß die spezifische Aktivität mit abnehmender Präparatdicke immer steiler ansteigt. 2. Unabhängig von der Messung läßt schon der ungewöhnlich hohe Anteil sehr energiearmer Elektronen im Rb-β-Spektrum vermuten, daß es „β-dünne" Schichten beim Rb gar nicht



a



b

Fig. 4a u. b. a Spezifische Aktivität des Rb auf leitenden Folien. b Spezifische Zählraten des Rb auf leitenden Folien (Kreise: Folie 75; Kreuze: Folie 78).

gibt und deshalb die spezifische Aktivität $\dot{n}$ bis zu verschwindender Präparatdicke herab ansteigt. 3. Eine weitere Stütze für die gewählte Extrapolation liefert die zunächst erstaunlich scheinende Tatsache, daß die an den drei Folien für die jeweils dünnste RbCl-Schicht gefundenen Werte von $\dot{n}$ trotz verschiedener RbCl- und Foliendicken praktisch übereinstimmen. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Absorption von β-Teilchen nur von der zu durchsetzenden Schichtdicke, nicht aber oder nur wenig vom Absorbermaterial abhängt. Dann gilt, wenn μ der Absorptionskoeffizient, $\dot{N}_w$ die wahre Zerfallsrate und d_P und d_F die Dicken von Präparat und Folie sind: Jedes der $\dot{N}_w$ Teilchen hat im Mittel die halbe Präparatdicke $d_P/2$ zu durchlaufen. Auf die Folie treffen nur $\dot{N}_w/2$-Teilchen, müssen aber die volle Foliendicke d_F durchsetzen. Nimmt man an, daß bei den vorliegenden Dicken die Absorption noch proportional der Dicke ist, so ist die absorbierte Teilchenzahl gleich $\mu\left(\dot{N}_w \frac{d_P}{2} + \frac{\dot{N}_w}{2} d_F\right) = \frac{1}{2}\mu \dot{N}_w (d_P + d_F)$, also proportional der Dicke d der Gesamtschicht*. Bei den drei Messungen, die überein-

* Auch wenn Absorption und Schichtdicke nicht mehr linear zusammenhängen, sollte die Absorption nur von $d = d_P + d_F$ abhängen.

Tabelle 2. *Spezifische Zählraten an leitenden Folien.* (Die in den letzten vier Spalten benutzten Symbole sind im Text erklärt.)

Zeichen in Fig. 4a und 4b	Folien-Nummer	Zaponschicht in $\mu g/cm^2$	Silberbelag auf Präparatseite in $\mu g/cm^2$	Silberbelag auf Folienrückseite in $\mu g/cm^2$	RbCl-Schicht: Gewicht in mg	RbCl-Schicht: Massenbelegung in $\mu g/cm^2$	Gesamtmassenbelegung in $\mu g/cm^2$	Gemessene spezifische Aktivität $\dot{n}$ (min · mg RbCl)$^{-1}$	$\dot{n}_{ow} = \dot{n}'_o - \frac{1}{2}\dot{n}'_k$ (min · mg RbCl)$^{-1}$	$\dot{n}_{uw} = \dot{n}'_u - \frac{1}{2}\dot{n}'_k$ (min · mg RbCl)$^{-1}$	$\dot{n}'_k$ (min · mg RbCl)$^{-1}$	$\dot{n}_{ow} - \dot{n}_{uw} = \dot{n}_A + 2\dot{n}_R$ (min · mg RbCl)$^{-1}$
○	75	35,0	8,3	8,3	2,077 ± 0,02	107	158,6	34,7	18,7	15,9	3,8	2,8
					4,781	246		30,0	16,8	13,3	3,9	3,5
					6,133	316		28,2	15,1	12,9	3,3	2,2
					9,6	495		27,2	14,8	12,4	3,2	2,4
+	71	28,5	37,0	48,2	1,014 ± 0,01	52,3	166,0	35,3				
×	78	35,2	35,2	27,8	1,232 ± 0,01	65,7	163,9	35,0	21,2	14,0	3,7	7,2
					2,316	119		31,3	18,2	13,0	3,1	5,2

stimmend $\dot{n} = 35$ ergaben (Fig. 4a), stimmten die Gesamtdicken d auf $\pm 2{,}5\,\%$ überein (Tabelle 3). Dadurch wird obige Überlegung gestützt, und man wird annehmen dürfen, daß auch bei dünneren als den hier benutzten Schichten die Zahl der absorbierten Teilchen nahezu proportional zu d ist.

Die den angeführten Gründen entsprechende Extrapolation auf Präparatdicke $d_P = 0$ in Fig. 4a führt auf $\dot{n} = (40 \pm 1)$ β-Teilchen/min · mg RbCl.

Nun ist weiter noch auf Foliendicke $d_F = 0$ zu extrapolieren. Ist die Extrapolation auf $d_P = 0$ richtig, so absorbierte bei Folie 75 die etwa 100 $\mu g/cm^2$ starke RbCl-Schicht $(40 \pm 1) - 35 = (5 \pm 1)$ β-Teilchen je min · mg RbCl. Nach der obigen Überlegung wurden dann in der etwa 50 $\mu g/cm^2$ starken Folie weitere $(2{,}5 \pm 0{,}5)$, in Folie und Präparat zusammen also $(7{,}5 \pm 1{,}5)$ β-Teilchen/min · mg RbCl absorbiert. Der gleiche Wert ergibt sich auch bei den Folien 71 und 78, die ebenso wie Folie 75 eine Gesamtmassenbelegung von etwa 160 $\mu g/cm^2$ hatten.

Damit ergibt sich die wahre spezifische Aktivität zu $\dot{n}_w = (42{,}5 \pm 1{,}5)$ β-Teilchen/min · mg RbCl.

Daraus folgt, wenn man den Anteil des ^{87}Rb im natürlichen Rb mit 27,85 % annimmt [*26*], eine Halbwertszeit des ^{87}Rb von

$$T = \left(4{,}3\,{}^{+0{,}3}_{-0{,}2}\right) \cdot 10^{10}\,\mathrm{a}.$$

Die Fehlergrenzen sind hier größer angesetzt worden als bei der spezifischen Aktivität, und zudem nach beiden Seiten verschieden. Das wird im folgenden begründet werden.

Zähl- und Wägungsfehler sind gegen die für die absorbierte Teilchenzahl angenommenen Fehlergrenzen zu vernachlässigen. Die angegebene Halbwertszeit ist also so genau wie die vorgenommene Extrapolation auf Präparat- und Foliendicke Null. Diese Korrektur wird, außer durch die bereits angeführten Gründe, dadurch gestützt, daß man bei der dickeren RbCl-Schicht auf Folie 78 eine Halbwertszeit von $T = 4{,}4 \cdot 10^{10}$ a erhält, wenn man in gleicher Weise korrigiert. Trotz allem aber ist die Extrapolation in gewissem Ausmaß unsicher; deshalb wären Messungen an möglichst mit ^{87}Rb angereicherten Präparaten auf wesentlich dünneren leitenden Folien wünschenswert.

Die Absorptionskorrektur könnte sowohl einen zu kleinen wie einen zu großen Wert von $\dot{n}_w$ ergeben haben. Nach oben läßt sie sich durch die spezifischen Einzelzählraten in den beiden Zählrohren (Fig. 4b) kontrollieren. Die dort dargestellten Werte wurden auf folgende Weise erhalten: Man mißt einmal mit parallel geschalteten Zählrohren die spezifische Zählrate $\dot{n} = \dot{n}_o + \dot{n}_u - \dot{n}_k$, wobei $\dot{n}_k$ *alle* Koinzidenzen, unabhängig von ihrer Ursache, enthält. Zum andern mißt man die spezifischen Zählraten $\dot{n}_o'$ und $\dot{n}_u'$, wobei jeweils nur ein Zählrohr in Betrieb ist. In $\dot{n}_o'$ und $\dot{n}_u'$ sind deshalb nur Zählstöße von *nicht* durch Photonen gezündeten Koinzidenzen enthalten, deren Zahl $\dot{n}_k'$ nicht direkt gemessen werden kann. Da aber $\dot{n}$ von Zahl und Ursache der Koinzidenzen nicht abhängt, ist $\dot{n} = \dot{n}_o' + \dot{n}_u' - \dot{n}_k' = \dot{n}_o + \dot{n}_u - \dot{n}_k$ und somit $\dot{n}_k' = \dot{n}_o' + \dot{n}_u' - \dot{n}$. Aus den Messungen ergab sich $\dot{n}_k' \approx 3{,}5$ (min · mg RbCl)$^{-1}$. Diese nicht durch Photonen verursachten Koinzidenzen werden durch β-Teilchen gezündet, die aus der Zählrohrwand zurückgestreut werden (s. S. 571). Nimmt man an, daß in jedem der beiden Zählrohre gleichviel β-Teilchen zurückgestreut werden, so erhält man die Zahlen der ohne Rückstreuung aus der Wand in jedes Zählrohr gelangenden Teilchen zu $\dot{n}_{ow} = \dot{n}_o' - \frac{\dot{n}_k'}{2}$ und $\dot{n}_{uw} = \dot{n}_u' - \frac{\dot{n}_k'}{2}$ (Fig. 4b).

Ohne Rückstreuung in der Folie und ohne Absorption in Folie und Präparat würden beide Werte gleich $\frac{\dot{n}_w}{2}$, der halben spezifischen Zerfallsrate, sein. Statt dessen ist $\dot{n}_{ow} = \frac{\dot{n}_w}{2} + \dot{n}_R - \dot{n}_{AP}$ und $\dot{n}_{uw} = \frac{\dot{n}_w}{2} - \dot{n}_R - \dot{n}_{AP} - \dot{n}_{AF}$, wobei $\dot{n}_R$ die aus der Folie ins obere Zählrohr zurückgestreute, $\dot{n}_{AF}$ die in der Folie, $\dot{n}_{AP}$ die im Präparat in einer Richtung absorbierte Zahl von Teilchen/min · mg RbCl ist. Bei dünnen Folien ist $\dot{n}_R$ klein und folglich $\dot{n}_{AP}$ in erster Näherung in beiden Richtungen gleich, so daß man $\dot{n}_{ow} - \dot{n}_{uw} = \dot{n}_{AF} + 2\dot{n}_R$ erhält. Bei Folie 75 betrug $\dot{n}_{ow} - \dot{n}_{uw}$ etwa 3, bei der stärker mit Silber bedampften Folie 78 etwa 7 β-Teilchen/min · mg RbCl (Tabelle 2). $\dot{n}_{AF}$ allein kann höchstens so groß sein wie diese Werte, da $\dot{n}_R \geq 0$ ist. Das heißt: die oberen Grenzen für Absorptionsverluste

in der Folie sind bei Folie 75 etwa 3, bei Folie 78 etwa 7 β-Teilchen je min · mg RbCl. Die Messungen wurden mit $\dot{n}_{AF} = 2{,}5$ für Folie 75 und $\dot{n}_{AF} = 5$ für Folie 78 korrigiert.

Man sieht, daß eine größere als die vorgenommene Absorptionskorrektur kaum noch mit den Messungen vereinbar ist. Aus diesem Grunde ist die obere Fehlergrenze der angegebenen Halbwertszeit etwas größer als die untere gewählt worden. Aus dem der unteren Fehlergrenze entsprechenden Wert von T würde bereits $\dot{n}_R < 0$ folgen.

Wenn obige Interpretation der Versuche korrekt ist, so sollte die Rückstreuung aus den Folien nur gering sein: Für Folie 75 (etwa 50 μg/cm²) ergibt sich $\dot{n}_R \approx 0{,}25$, für Folie 78 (etwa 100 μg/cm²) $\dot{n}_R \approx 1$ Teilchen je min · mg RbCl.

IV. Kritischer Vergleich mit anderen Messungen.

1. Messungen in 2π-Geometrie.

Frau Kemmerich [*18*] bedampfte Al-Folien mit RbCl und belegte die Innenwand eines Messingzählrohres mit diesen Folien. Bei ihren dünnsten RbCl-Schichten fand sie eine spezifische Aktivität von $\frac{\dot{n}}{2} = 24{,}8$ Teilchen/min · mg RbCl. Da dieser Wert aus allen anderen weit herausfällt (Tabelle 1), wurde die Messung 1952 von Kanter [*17*] wiederholt und der Befund bestätigt. Nun wird, wie in Teil II dieser Arbeit gezeigt, entgegen der Annahme von Frau Kemmerich beim β-Zerfall des ^{87}Rb nur ein Elektron je Zerfall emittiert, und damit folgt aus ihrer Messung mit dem von ihr gemessenen Rückstreuungskoeffizienten von $\gamma = 10\%$ eine Halbwertszeit von $T = 4{,}0 \cdot 10^{10}$ a. [Der Rückstreuungskoeffizient ist der relative Überschuß $\dot{n}_R$ von Teilchen über den Wert $\frac{\dot{n}_w}{2}$, den man ohne Rückstreuung im Halbraum (Raumwinkel $\Omega = 2\pi$) messen würde; d.h. es ist $\gamma = \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}_w/2}$]. γ wurde von Frau Kemmerich im 4π-Zählrohr (Fig. 1) gemessen. Zuerst bestimmte sie im „oberen" Zählrohr die Zählrate an einem Präparat, welches auf eine versilberte Zaponfolie aufgedampft war, wobei, soweit ersichtlich, sowohl die Absorption im Präparat als auch die Rückstreuung aus der Folie als vernachlässigbar klein angesehen wurden. Dann unterlegte sie die Folie mit einer Metallschicht, welche der bei der Zählung in 2π-Geometrie benutzten Zählrohrwand entsprach. Die Zählrate im oberen Zählrohr stieg daraufhin um 10%. Daraus schloß sie, daß von der in 2π-Geometrie gemessenen Zählrate 10%, d.h. 2,5 Teilchen/min · mg RbCl, abzuziehen seien.

Eine solche Messung liefert jedoch nicht die Rückstreuung aus der Metallunterlage, sondern nur den Überschuß dieser Rückstreuung über

die schon vorher vorhandene Rückstreuung aus der Wand des unteren Zählrohres und aus der Folie. Wie aus den in Teil III beschriebenen Messungen hervorgeht, werden aus der Wand etwa 1,8 Teilchen (s. S. 580), aus einer etwa 100 μg/cm² starken Folie etwa 1 Teilchen (s. S. 581), zusammen also etwa 2,8 Teilchen/min · mg RbCl zurückgestreut. Zusammen mit den von Frau KEMMERICH gefundenen 2,5 Teilchen/min · mg RbCl ergibt das für 2π-Geometrie eine Rückstreuung von $(5{,}3 \pm 1)$ Teilchen/min · mg RbCl, die von ihrem Meßwert zu subtrahieren sind. Weiter muß aber noch für Absorption im Präparat korrigiert werden, wodurch die Korrektur für Rückstreuung zum Teil wieder ausgeglichen wird. Am sichersten korrigiert man bei der größten Präparatdicke, bei der Frau KEMMERICH die angegebene Aktivität maß, bei etwa 75 μg/cm², da bei geringeren Dicken ihre Messung ungenauer war. (Sie benutzte eine gewöhnliche Analysenwaage; bei 75 μg/cm² betrug die Masse des Präparates etwa 4 mg.) Nach den Ausführungen auf S. 579 absorbiert eine Schicht von 75 μg/cm² in 4π-Geometrie rund 3,8 Teilchen/min · mg RbCl. In 2π-Geometrie tritt Absorption nur in einer Richtung ein. Berücksichtigt man dies und die Tatsache, daß infolge der Rückstreuung aus der Metallunterlage mehr als die Hälfte der β-Teilchen das Präparat durchlaufen, so folgt, daß im Präparat etwa 2,5 Teilchen/min · mg RbCl absorbiert wurden. Damit folgt aus der Messung von Frau KEMMERICH eine wahre spezifische Aktivität von $\dot{n}_w = 2\,(24{,}8 - 5{,}3 + 2{,}5) = 44$ β-Teilchen/min · mg RbCl und eine Halbwertszeit von $T \approx 4{,}2 \cdot 10^{10}$ a.

Wäre kein β-Teilchen im Präparat absorbiert worden, so hätte Frau KEMMERICH $\frac{\dot{n}}{2} = 24{,}8 + 2{,}5 = 27{,}3$ messen müssen. Das sind 124% von $\frac{\dot{n}_w}{2} = 22$. Der Rückstreukoeffizient ergibt sich daraus zu $\gamma = 24\%$.

Korrigiert man statt dessen mit dem von CHARPAK und SUZOR [*30*], [*4*] für verschiedene β-Strahler auf Al-Unterlage gefundenen $\gamma = 33\%$ und der gleichen Absorption wie oben, so erhält man $\dot{n}_w = 41$ und $T = 4{,}45 \cdot 10^{10}$ a.

Diese gute Übereinstimmung zwischen dem von Frau KEMMERICH in 2π-Geometrie gemessenen und dem in 4π-Geometrie gemessenen Wert von $T = \left(4{,}3\,{}^{+0{,}3}_{-0{,}2}\right) \cdot 10^{10}$ a läßt nicht erwarten, daß die Halbwertszeit des ^{87}Rb außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt.

CURRAN und Mitarbeiter [*5*] erhielten in 2π-Geometrie an Präparaten, die aus Lösungen auskristallisiert waren, eine spezifische Aktivität von $\frac{\dot{n}}{2} = 14{,}7$ β-Teilchen/min · mg RbCl (unkorrigiert). Auskristallisierte Präparate haben eine weit gröbere Kristallstruktur als aufgedampfte und absorbieren entsprechend stärker. Der Vergleich mit dem Wert von Frau KEMMERICH zeigt, welche Absorptionsverluste beim Rb unter Umständen auftreten können.

EKLUND [6] und FLINTA und EKLUND [8] arbeiteten mit einem Zählrohr mit Netzkathode. Die außerhalb des Zählrohres befindlichen Präparate waren auf recht dicke Zaponfolien (900 μg/cm^2 [8]) aufgedampft, von denen nicht angegeben wird, ob sie metallisiert waren. Der erfaßte Raumwinkel betrug im ersten Fall etwa 3,5 %, im zweiten etwa 5,5 % von 4π. Bei den dünnsten Präparaten lagen deshalb die Zählraten nur um einige Teilchen/min über dem Nulleffekt und dürften, als kleine Differenzen großer Zahlen, relativ unsicher sein. Die Unsicherheit der Korrekturen für Rückstreuung aus Folie und Wand und für Absorption im Präparat und im Gas zwischen Präparat und Netzzählrohr (135 μg/cm^2) ist schwer abzuschätzen.

2. *Messungen in 4π-Geometrie.*

MCGREGOR und WIEDENBECK [23], [24] fanden in einem 4π-Zählrohr (anderer Bauart als in Fig. 1) eine Halbwertszeit von $T = 6{,}2 \cdot 10^{10}$ a. Die Dicke der Folien betrug für Zapon und aufgedampftes Aluminium zusammen nur etwa 25 μg/cm^2. Nach den auf S. 577 beschriebenen Versuchen ist es sehr unwahrscheinlich, daß diese Folien ausreichend leiteten. Die gemessene Aktivität dürfte daher zu klein ausgefallen sein.

LEWIS [20] untersuchte das β-Spektrum und die spezifische Aktivität des Rb mit einem Szintillationszähler, der aus RbJ(Tl) bestand. Der Zähler zeigte alle β-Teilchen mit Energien oberhalb 17,5 keV an. LEWIS zeichnete den unter Voraussetzung eines erlaubten Übergangs berechneten und deswegen stark gekrümmten Kurieplot und extrapolierte ihn bis zur Energie Null. Nach dieser Extrapolation haben etwa 23 % der β-Teilchen des Rb Energien unter 17,5 keV. Die dieser Extrapolation entsprechende Korrektur der gemessenen spezifischen Aktivität führt auf eine Halbwertszeit von $T = 5{,}9 \cdot 10^{10}$ a, doch scheint zur Zeit die Form des Rb-β-Spektrums weder experimentell noch theoretisch so gut gesichert zu sein, daß die Extrapolation von LEWIS nicht noch beträchtliche Fehler enthalten könnte.

Aus den in Teil II mitgeteilten Messungen hatten wir früher geschlossen [1], daß das ^{87}Rb eine Halbwertszeit von $T \geqq 4{,}8 \cdot 10^{10}$ a habe. Bei diesen Messungen wurden durchweg relativ dicke, gut leitende Folien verwandt, so daß keine Zählverluste wegen schlechter Leitfähigkeit auftraten. In Übereinstimmung mit Frau KEMMERICH [18] war jedoch angenommen worden, daß die Absorption in den Präparaten zu vernachlässigen sei, was sich später als falsch erwies.

Diese Betrachtungen zeigen, daß die bisherigen Bestimmungen der Halbwertszeit des Rb fast durchweg zu hohe Werte ergaben, zum Teil weil die Absorption in den Präparaten unterschätzt wurde, zum Teil weil ungenügende Leitfähigkeit der Präparatunterlagen zu Zählverlusten

führte, zum Teil aus anderen oben dargelegten Gründen. — Zu dem gleichen Ergebnis wie die vorliegende Untersuchung führt lediglich die von KANTER bestätigte Messung von Frau KEMMERICH. Hier war nur die bisherige Interpretation der Messung falsch.

Herrn Dozent Dr. HUSTER danke ich für die Anregung dieser Arbeit, ihm und Herrn Professor WALCHER für wertvolle Ratschläge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Hilfe und der Fachvereinigung Metallerzbau e.V., Düsseldorf, für materielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur.

[*1*] BÄHNISCH, INGEBORG, E. HUSTER u. W. WALCHER: Naturwiss. **39**, 379 (1952). — [*2*] BECKMANN, W., u. E. HUSTER: Z. Naturforsch. **10**a, 86 (1955). — [*3*] BELL, P. R., J. M. CASSIDY u. R. C. DAVIS: ORNL-694 (1950). — [*4*] CHARPAK, G., et F. SUZOR: C. R. Acad. Sci. Paris **233**, 1356 (1951). — [*5*] CURRAN, S.C., D. DIXON and H. W. WILSON: Phys. Rev. **84**, 151 (1951). — Phil. Mag. **43**, 82 (1952). — [*6*] EKLUND, S.: Ark. Mat., Astronom. Fys., Ser. A **33**, Nr. 14, 60 (1946). — [*7*] ENGELKEMEIR, D. W., J. A. SEILER, E. P. STEINBERG, L. WINSBERG u. T. B. NOVEY: Radiochemical Studies: The Fission Products, NNES IV, 9, Book 1, S. 70. — [*8*] FLINTA, J., u. S. EKLUND: Ark. Fys. **7**, 401 (1954). — [*9*] GEESE-BÄHNISCH, I., u. E. HUSTER: Naturwiss. **41**, 495 (1954). — [*10*] HAHN, O., F. STRASSMANN u. E. WALLING: Naturwiss. **25**, 189 (1937). — [*11*] HAMBURGER, L.: Ann. Phys. **10**, 789 (1931). — [*12*] HAXEL, O., u. F. G. HOUTERMANS: Z. Physik **124**, 705 (1948). — [*13*] HAXEL, O., F. G. HOUTERMANS and M. KEMMERICH: Phys. Rev. **74**, 1886 (1948). — [*14*] HEYDEN, M., u. H. KOPFERMANN: Z. Physik **108**, 232 (1938). — [*15*] HOUTERMANS, F. G., O. HAXEL u. J. HEINTZE: Z. Physik **128**, 657 (1950). — [*16*] HUSTER, E., u. E. ZIEGLER: Phys. Verh. **5**, 65 (1954). — [*17*] KANTER, H.: Marburger Diplomarbeit 1953. — [*18*] KEMMERICH, MARIA: Z. Physik **126**, 399 (1949). — [*19*] Vgl. z. B. KLINKENBERG, P. F. A.: Rev. Mod. Phys. **24**, 63 (1952). — [*20*] LEWIS, G. M.: Phil. Mag. **43**, 1070 (1952). — [*21*] MALTER, L.: Phys. Rev. **50**, 48 (1936). — [*22*] MATTAUCH, J.: Naturwiss. **25**, 189 (1937). — [*23*] MCGREGOR, M. H., u. M. L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **86**, 420 (1952). — [*24*] MCGREGOR, M. H., u. M. L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **94**, 138 (1954). — [*25*] MÜHLHOFF, W.: Ann. Phys. (5) **7**, 205 (1930). — [*26*] NIER, O.: Phys. Rev. **79**, 450 (1950). — [*27*] ORBAN, G.: Ber. Akad. Wiss. Wien IIa **140**, 121 (1931). — [*28*] PAETOW, H.: Z. Physik **111**, 770 (1939). — [*29*] STRASSMANN, F., u. E. WALLING: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, B1 (1938). — [*30*] SUZOR, F., et G. CHARPAK: J. Phys. Radium **13**, 1 (1952). — [*31*] THOMSON, J. J.: Phil. Mag. **10**, 584 (1905).

Frau Dr. I. GEESE-BÄHNISCH,
Marburg a. d. Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 585—601 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg.

Zum β-Zerfall des natürlichen Aktiniums: Zerfallsschema und β-Spektrum*.

Von

WOLFHARD BECKMANN.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Mai 1955.)

Das β-Spektrum des ^{227}Ac wurde im Proportionalzählrohr gemessen, wobei einmal die in den vollen Raumwinkel $\Omega = 4\pi$, einmal nur die in den Raumwinkel $\Omega = 2\pi$ emittierten Teilchen erfaßt wurden. Der Vergleich beider Messungen zeigt, daß bei den Zerfällen keine Teilchenkoinzidenzen auftreten und somit keine Konversionselektronen emittiert werden. Der Zerfall führt demnach stets auf den Grundzustand des RdAc. Das Ac-β-Spektrum hat erlaubte Form von 7 keV bis zur oberen Grenzenergie von $45{,}5 \pm 1$ keV ($\log ft = 6{,}9$). Dies widerspricht dem Befund von LECOIN, PEREY, RIOU und TEILLAC, nach welchem der Zerfall komplex ist. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß die von diesen Autoren für Konversions-Röntgenstrahlung des RdAc gehaltene Strahlung nicht zum Ac-Zerfall gehört, und daß die von ihnen gefundene γ-Strahlung von 37 keV, wenn überhaupt vorhanden, sehr wahrscheinlich ebenfalls nicht dem Ac-Zerfall zuzuschreiben ist. — Ein Abschirmungseinfluß der Atomhülle auf die Form des β-Spektrums war nicht nachzuweisen, weil unterhalb 7 keV die Messung durch Absorption im Präparat und Rückstreuung aus der Unterlage gefälscht war. — Probemessungen an RaD-Präparaten im Proportionalzählrohr zeigten, daß zur Vermeidung von Zählverlusten die Unterlage metallisch leiten muß und deshalb nicht beliebig dünn gemacht werden kann.

I. Einleitung und Problemstellung.

Zerfallsschema und β-Spektrum des natürlichen Aktiniums (^{227}Ac) sind bisher wenig untersucht worden. Außer einer Bestimmung der oberen Grenzenergie zu $E_o = 0{,}04$ MeV von FREEDMAN und Mitarbeitern [*6*] scheinen neuere Untersuchungen nur von LECOIN, PEREY et al. vorzuliegen. Nach der letzten dieser Untersuchungen (LECOIN, PEREY, RIOU und TEILLAC 1950 [*13*], im folgenden LPRT genannt) soll der β-Zerfall des Ac bei rund 15% der Zerfälle auf einen angeregten Zustand des RdAc bei etwa 37 keV und bei rund 85% der Zerfälle auf den Grundzustand führen. LPRT fanden jedoch keine zu letzterem Übergang gehörigen β-Teilchen, obwohl die obere Grenzenergie $E_o > 37$ keV sein müßte. Für mindestens 95% der β-Teilchen dieses Spektrums mußten sie deshalb Energien unter 3 keV annehmen (Nachweisgrenze ihrer

* D 4. — Über diese Arbeit wurde auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Hessen-Mittelrhein in Bad Nauheim am 30. 4. 55 berichtet. Vgl. W. BECKMANN u. E. HUSTER: Naturforsch. **10a**, 85, 86 (1955).

WILSON-Kammer). Schon dies legte eine Nachprüfung nahe. — Außerdem aber ist die genaue Form des Ac-β-Spektrums von theoretischem Interesse: Die Abschirmung des Kernes durch die Elektronenhülle senkt beim β-Zerfall für niedrige β-Energien die Zerfallswahrscheinlichkeit unter die von der FERMI-Theorie für den nackten Kern geforderten Werte [*5*], [*17*]. Dieser Einfluß der Hülle auf den β-Zerfall wurde von HUSTER [*9*] an gasförmigen RaD-Präparaten (im Proportionalzählrohr) zwar gefunden, doch konnte die Form des Spektrums unterhalb 10 keV wegen einer gewissen Unsicherheit in der Energieeichung nicht genau festgelegt werden. Messungen an anderen β-Strahlern erschienen daher wünschenswert. Das Aktinium gehört wegen der geringen oberen Grenzenergie seines β-Spektrums zu den Strahlern, bei denen ein Einfluß der Hülle meßbar sein sollte.

Das geeignetste Spektrometer zur Messung energiearmer β-Strahlung ist zur Zeit wohl das Proportionalzählrohr, insbesondere, wenn der β-Strahler als gasförmige Verbindung dem Zählgas beigemischt werden kann. Dann entfallen nämlich die bei festen Präparaten unvermeidlichen Fälschungen des Energiespektrums durch Absorption im Präparat und durch Rückstreuung aus der Unterlage vollständig. Fehler entstehen nur, wenn Teilchen die Wand erreichen, ehe sie ihre gesamte Energie im Zählgas verloren haben. Diese Fehler kann man durch entsprechende Dimensionierung und Füllung des Zählrohres in engen Grenzen halten.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung gasförmiger Präparate, wenn kein einfaches Zerfallsschema vorliegt: Führt der β-Zerfall direkt auf den Grundzustand, so mißt man auch an festen Präparaten, wenn nur Präparat und Unterlage genügend dünn gemacht werden können, ein bis zu relativ niedrigen Energien verläßliches Spektrum. Folgt aber auf den β-Zerfall z. B. bei einem merklichen Bruchteil der Zerfälle ein stark konvertierter γ-Übergang, so werden bei dem größten Teil dieser Zerfälle β-Teilchen, Konversionselektron und AUGER-Elektronen (und/oder Röntgenquanten) gleichzeitig emittiert. Mißt man nun an einem festen Präparat, welches im Innern eines Proportionalzählrohres z. B. auf die Wand aufgebracht ist, so erfaßt man bei jedem Zerfall nur die ins Zählvolumen, nicht aber die in die Unterlage hinein emittierten Teilchen. Die verschiedenen möglichen Kombinationen der jeweils gleichzeitig ins Zählvolumen emittierten Teilchen ergeben eine komplizierte Energieverteilung, aus der die Form des β-Spektrums nur schwer und ungenau ermittelt werden kann.

Bei gasförmigem Präparat dagegen mißt man bei den meisten Zerfällen die Energie des β-Teilchens, vermehrt um die konstante Energie E_γ des γ-Überganges. (Nur wenn ein γ- oder Röntgenquant nicht im Zählgas absorbiert wird, wird eine zu geringe Energie angezeigt.) Man erhält so unmittelbar die wahre Gestalt des β-Spektrums; es ist lediglich um

E_γ auf der Energieskala verschoben. Nur bei den niedrigsten β-Energien (wenige keV) ist das Spektrum infolge des endlichen Auflösungsvermögens des Proportionalzählrohres verformt.

Beim Aktinium mußte nach LPRT ein komplexes Zerfallsschema erwartet werden. Deswegen und um die Form des β-Spektrums auch bei sehr niedrigen Energien möglichst unverfälscht durch Absorption usw. zu erhalten, wäre eine Messung an gasförmigem Präparat besonders wünschenswert gewesen. Da jedoch eine geeignete flüchtige Ac-Verbindung nicht bekannt und für eigene Syntheseversuche nicht genügend Ac vorhanden war, mußte an festen Präparaten gemessen werden.

Um hierbei die Vorteile der Messung an gasförmigen Präparaten möglichst weitgehend zu erhalten, wurde ein Proportionalzählrohr gebaut, welches die Energie aller gleichzeitig emittierten Teilchen, unabhängig von ihrer Emissionsrichtung, erfaßt. Man mißt also ebenso wie bei gasförmigen Präparaten die Energiesumme der emittierten Teilchen und erhält die wahre Gestalt des β-Spektrums. Da dies Zählrohr alle in den vollen Raumwinkel $\Omega = 4\pi$ emittierten Teilchen erfaßt, wird es im folgenden 4π-Proportionalzählrohr genannt. Weiter soll eine Messung, je nachdem, ob bei ihr der Raumwinkel 4π oder 2π ausgenutzt wird, als Messung in 4π- oder 2π-Geometrie bezeichnet werden. — In 4π-Geometrie fälscht Rückstreuung aus der Unterlage, die in 2π-Geometrie Fehler verursachen kann, die Messung nicht. Absorption in Präparat und Unterlage dagegen kann bei Teilchen niedriger Energie beträchtliche Fehler ergeben. Diese sind um so geringer, je dünner Präparat und Unterlage gemacht werden können. Zeigt sich, daß die Absorption nicht zu vernachlässigen ist, so sollte man durch Messungen mit Präparaten und Unterlagen verschiedener Dicke oder durch Vergleich von Messungen an gasförmigen und festen Präparaten den Einfluß der Absorption abschätzen und berücksichtigen können.

II. Das 4 π-Proportionalzählrohr.

1. Aufbau und Arbeitsweise des Zählrohres.

Fig. 1 zeigt das 4π-Proportionalzählrohr im Querschnitt. In einen Block aus lunkerfreier Aluminium-Magnesium-Legierung sind dicht nebeneinander zwei parallele Zählrohre von 7 cm Durchmesser und 35 cm Länge gebohrt. (Al-Mg wurde gewählt, weil es bei Bestrahlung mit Elektronen oder Quanten keine störende Fluoreszenzstrahlung aussendet.) In der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise sind in die Mitte des Blockes zwei Aluminium-Rundstäbe koaxial eingelassen, in die je ein flacher Schlitz geschnitten ist. Der obere Stab ist teilweise zu einem Rohr aufgebohrt. In den Schlitzen läßt sich mittels einer Achse, die durch

Simmerringe vakuumdicht in den Außenraum geführt ist, ein rechteckiger Aluminiumschieber verschieben, in welchen zwei Löcher von 12 mm Durchmesser gebohrt sind. In diese Löcher können Aluminiumrähmchen eingesetzt werden, welche Präparate auf versilberter Zaponfolie tragen. Zur Messung wird der Schieber so in den Schlitz geschoben, daß die Folie einen Teil der den beiden Zählrohren gemeinsamen Wand bildet. Vor der Messung des Nulleffektes und vor der Energieeichung wird das Präparat aus dem Zählvolumen herausgeschoben. An den Enden sind die Zählrohre durch Plexiglasplatten verschlossen, die mit Rundgummiringen gedichtet sind. Die Zähldrähte (0,1 mm Durchmesser) sind durch geerdete Messingröhrchen vor Kriechströmen geschützt. Jedes Zählrohr hat ein Plexiglasfenster, durch welches zur Energie-Eichung Photonen bekannter Energie eingestrahlt werden können.

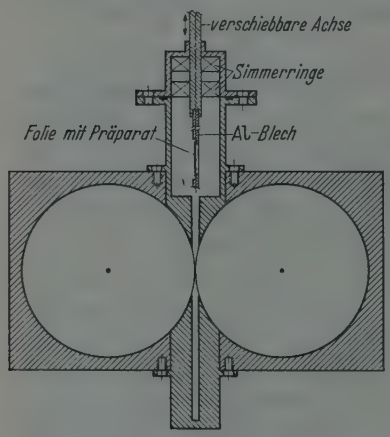


Fig. 1. Schnitt durch das 4π-Proportionalzählrohr.

Die Rohre wurden mit Argon (600 Torr) und Methan (150 Torr) gefüllt. Dieses Gemisch gibt nicht nur die Energie geladener Teilchen, sondern — wegen der geringen Fluoreszenzausbeute des Argons — auch die von Photonen richtig wieder, soweit diese durch Photoeffekt im Gas absorbiert werden.

Zur Messung in 4π-Geometrie werden beide Rohre parallel geschaltet; zur Messung in 2π-Geometrie kann wahlweise eines von beiden abgeschaltet werden. — Zur Verstärkung und Registrierung der Impulse wurden die bei den Messungen am RaD [*9*] benutzten Geräte verwendet.

2. Experimentelle Prüfung.

Es war zu prüfen, ob das Zählrohr erwartungsgemäß arbeitet, insbesondere, ob und wie die Absorption in Präparat und Unterlage das Meßergebnis beeinflußt. Zur Prüfung erschien das RaD besonders geeignet, einmal wegen seines Zerfallsschemas (β-Zerfall mit nachfolgendem stark konvertierten γ-Übergang) und zum anderen, weil hier Messungen an gasförmigen Präparaten zum Vergleich vorlagen.

A. Herstellung der Präparate und Unterlagen.

Das RaD (^{210}Pb) wurde nach der Methode von CRANBERG [*2*] von seinen Folgeprodukten, RaE und RaF (^{210}Bi und ^{210}Po), abgetrennt. Dazu löst man das als Chlorid vorliegende Präparat in sorgfältig

destilliertem Wasser und läßt es 24 Std stehen. Danach pipettiert man von der Oberfläche fast reine RaD-Lösung ab. Es zeigte sich, daß man die reinsten Präparate erhält, wenn man dem destillierten Wasser eine Spur Ammoniak zufügt. Wie der Anteil energiereicher Teilchen (β-Teilchen des RaE und α-Teilchen des RaF) an der Gesamtstrahlung zeigte, erzielt man so RaD-Präparate, deren Strahlung nur zu 3 bis 4% von Folgeprodukten herrührt.

Als Präparatunterlagen dienten versilberte Zaponfolien. Da Messungen von GEESE-BÄHNISCH und HUSTER [7] an Rb-Präparaten von 20 cm² gezeigt hatten, daß bei ungenügender elektrischer Leitfähigkeit der Folien beträchtliche Zählverluste auftreten können, wurde geprüft, ob auch bei den hier verwendeten, viel kleineren Folien (< 1 cm²) die Leitfähigkeit die Messung beeinflußt. Es konnte angenommen werden, daß hier die Leitfähigkeit geringer sein dürfe und daß auch die Aufladung der Folien durch positive Ionen aus der Zählrohrentladung den Potentialverlauf im Zählrohr nur wenig störe. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei diesen kleinen Folien die Leitfähigkeit die Messung entscheidend beeinflußt. Bei schlecht leitenden Folien hängen die in den beiden Proportionalzählrohren gemessenen Zählraten und Energiespektren von der zufälligen Lage der Folie in der Öffnung des Al-Schiebers ab und ändern sich schon bei geringfügiger Parallelverschiebung der Folie beträchtlich. In bestimmten Lagen der Folie kann sogar die Zählrate auf der Präparatseite der Folie kleiner werden als auf der Folienrückseite trotz der Absorption in der Folie. Bei gut leitenden Folien dagegen ist das Meßergebnis von der Lage der Folie im Schieber völlig unabhängig.

Auch hier also zeigte sich, daß zumindest bei energiearmen β-Strahlern im Zählrohr die Präparatunterlage gut leiten muß. Im anderen Fall wird die Folie durch positive Ionen aus der Zählrohrentladung aufgeladen, und die durch die emittierten Teilchen im Zählgas erzeugten Sekundärelektronen können zur Folie zurückgezogen werden, statt zum Zähldraht zu wandern. Wegen der geringen Reichweite eines Teiles der emittierten Teilchen führt das zu unkontrollierbaren Fälschungen der Messung.

Widerstandsmessungen mit zwei vorsichtig aufgesetzten stumpfen Nadeln zeigten, daß aufgedampfte Silberschichten von 30 μg/cm² stets gut leiteten. Dünnere Silberschichten (um 20 μg/cm²) leiteten meist um viele Zehnerpotenzen schlechter. (Metalle mit höherem Schmelzpunkt sollten wegen ihrer geringeren Neigung zur Tröpfchenbildung schon bei geringeren Schichtdicken leiten. Aufdampfversuche mit solchen Metallen scheiterten jedoch bisher an der Wärmeemptindlichkeit der Folien.) Die Messungen mußten daher durchweg mit Zaponfolien (20 μg/cm²) durchgeführt werden, die einseitig mit Silber (30 μg/cm²) bedampft waren. Die Massenbelegung von insgesamt 50 μg/cm² gab eine nicht unterschreitbare Mindestabsorption.

Weitere Absorptionsverluste treten in den Präparaten auf. Um diese möglichst gleichmäßig dünn zu machen, wurde nach der Vorschrift von Langer [*12*] die mit Ag bedampfte Seite der Folie zunächst mit Insulinlösung (4 IE/cm³) benetzt (s. S. 596). Auf die feuchte Stelle setzt man dann einen Tropfen RaD-Lösung mit einer für die Messung geeigneten Aktivität und läßt im Exsikkator bei etwa 200 Torr eintrocknen. Einfrieren des Tropfens muß dabei vermieden werden, weil man sonst gröbere Kristalle erhält. So gewonnene Präparate zeigten unter dem Mikroskop Kriställchen bis zu 2 μ Ausdehnung, waren also noch relativ grob (1 μ $PbCl_2$ entspricht etwa 600 μg/cm²).

Weit feiner verteilte Präparate erhält man, wenn man das RaD elektrolytisch als Blei auf dem Silber niederschlägt. Dazu wird das Präparat mit HNO_3 abgeraucht, um die störenden Chloride zu entfernen, und mit 5%iger HNO_3 und etwas Bleinitratlösung aufgenommen. Dann legt man die zur Elektrolyse erforderliche Spannung zwischen dem Silberbelag der Folie und einer 1 bis 2 mm darüber angebrachten Spitze aus Goldblech an und setzt einen Tropfen der Lösung so auf die Folie, daß die Goldanode eintaucht. Unter den vorliegenden Bedingungen war bei einer Stromstärke von 1 mA nach etwa 3 min die erforderliche Menge RaD niedergeschlagen. Danach muß der Tropfen bei anliegender Spannung mit Filterpapier schnell und restlos weggesaugt werden, da bei Unterbrechung des Stromes die Salpetersäure Niederschlag und Silber sofort löst. — Auf diese Weise hergestellte Präparate zeigten unter dem Mikroskop keine Kristallstruktur. Es ist anzunehmen, daß die Maximalausdehnung der Kristalle unter 0,1 μ lag (s. auch S. 596).

B. Die vom RaD emittierten Strahlungen.

Zur Deutung der Meßergebnisse seien im folgenden die vom RaD emittierten Strahlungen und ihre prozentuale Verteilung auf die Zerfälle zusammengestellt.

Der β-Zerfall des RaD führt, wahrscheinlich ausschließlich, auf einen angeregten Zustand des RaE-Kernes bei 46,5 keV. Der γ-Übergang in den Grundzustand ist fast vollständig konvertiert [*3*], [*18*]. Nur bei einem geringen Bruchteil der Zerfälle wird also gleichzeitig mit dem β-Teilchen ein γ-Quant von 46,5 keV emittiert. (Die Existenz von γ-Kaskaden scheint widerlegt zu sein [*18*].) Praktisch alle γ-Quanten werden nicht im Zählgas absorbiert, so daß nur die Energie des β-Teilchens angezeigt wird. In diesen ohnehin nicht häufigen Fällen fällt die Energieanzeige meist nicht in das vermessene Energiegebiet. (Für die obere Grenzenergie des β-Spektrums werden die Werte $15{,}2 \pm 1$ [*11*], 18 ± 2 [*1*], [*10*] und $23 \pm 2{,}5$ keV [*9*] angegeben.)

Es interessieren hier also nur die Zerfälle, bei denen Konversion auftritt. In diesen Fällen wird gleichzeitig mit dem β-Teilchen stets ein

Konversionselektron emittiert. 75% der Konversionselektronen entstammen der L-Schale und haben in der weit überwiegenden Zahl der Fälle eine Energie von 30 keV; 25% stammen aus den höheren Schalen, und ihre Energien gruppieren sich um 43 keV [2].

Infolge der Konversion werden weiterhin Röntgenquanten oder/und AUGER-Elektronen emittiert. In der M-Schale und den höheren Schalen ist die Fluoreszenzausbeute so gering, daß in praktisch allen Fällen die geringe Differenz zwischen der Energie des γ-Überganges $E_\gamma = 46{,}5$ keV und der des Konversionselektrons auf AUGER-Elektronen übertragen wird (25% der Fälle). Von Bedeutung ist die Röntgenstrahlung lediglich in der L-Schale (L-Konversion in 75% der Fälle). Setzt man die Fluoreszenzausbeute mit 40% an, so erhält man für $0{,}75 \cdot 40\% = 30\%$ der Fälle ein L-Röntgenquant. Bei 60% der L-Konversionen (entsprechend $0{,}75 \cdot 60\% = 45\%$ der Fälle) werden AUGER-Elektronen mit einer Energie von insgesamt $(46{,}5 - 30)$ keV $= 16{,}5$ keV emittiert. — Auch bei den Zerfällen, bei denen L-Röntgenstrahlung emittiert wird, wird die geringe Differenz zwischen der Energie des L-Quants und der der zugehörigen L-Kante auf AUGER-Elektronen übertragen. Praktisch jedes β-Teilchen ist also von einem Konversionselektron und mindestens einem AUGER-Elektron begleitet.

Dies zeigt, daß bei rund 70% $(25\% + 45\%)$ der unter Konversion erfolgenden Zerfälle die gesamte Energie des γ-Überganges $E_\gamma = 46{,}5$ keV auf Elektronen übertragen wird, so daß das Proportionalzählrohr bei verschwindender Absorption in Präparat und Folie die Energie $E_\beta + 46{,}5$ keV anzeigen müßte; bei rund 30% der Zerfälle geht die Energie eines L-Quantes (10,8 oder 13,0 keV) verloren.

Alle emittierten Elektronen können durch Absorption in Folie und Präparat Energie verlieren. Besonders große Verluste sind bei den energiearmen β-Teilchen und AUGER-Elektronen zu erwarten.

C. Meßergebnisse am RaD.

Gemessen wurde an auskristallisierten und an elektrolytisch hergestellten Präparaten. An jedem Präparat wurden drei Messungen durchgeführt:

1. In 2π-Geometrie, auf der dem Präparat abgewandten Seite;
2. in 2π-Geometrie, auf der Präparatseite;
3. in 4π-Geometrie (auf beiden Seiten gleichzeitig).

Die Fig. 2, 3 und 4 zeigen Meßbeispiele.

a) Messungen an auskristallisierten (gröberen) Präparaten. Die mikroskopische Untersuchung hatte gezeigt, daß die Kristallite im Präparat eine weit höhere Massenbelegung aufwiesen als die Folie (s. S. 590). Demnach sollte die Absorption im Präparat die in der Folie weit überwiegen, so daß Messungen in 2π-Geometrie auf der Präparatseite und

der Rückseite der Folie sich nicht wesentlich unterscheiden sollten. Weiter war zu erwarten, daß die energiearmen AUGER-Elektronen und β-Teilchen größtenteils im Präparat absorbiert werden, so daß auch in 4π-Geometrie nur selten die Energie aller emittierten Teilchen erfaßt wird. Die Messung (Fig. 2) bestätigt diese Erwartungen. In allen drei Fällen (Präparatseite, Folienrückseite, beide Seiten zusammen) ergibt sich praktisch das gleiche. Das Bild wird durch die Konversionselektronen beherrscht, die als die energiereichsten Teilchen des Zerfalles am wenigsten Energie verlieren. Das Maximum der Konversionslinie bei 30 keV ist nach 29 keV verschoben, diese Konversionselektronen haben also im Mittel rund 1 keV ihrer Energie verloren. Eine genauere Analyse

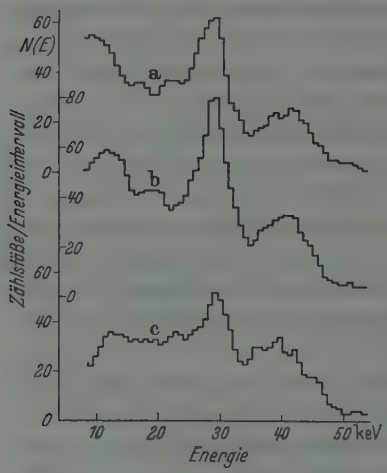


Fig. 2. Messungen an auskristallisiertem RaD-Präparat *a* in 2π-Geometrie, Folienrückseite; *b* in 2π-Geometrie, Präparatseite; *c* in 4π-Geometrie. (Die Meßzeiten waren verschieden.)

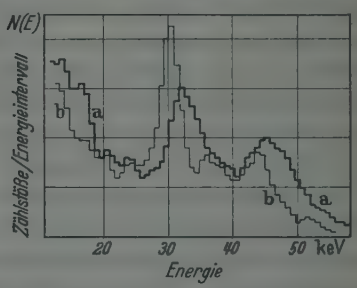


Fig. 3. Messungen an elektrolytisch hergestelltem RaD-Präparat in 2π-Geometrie *a* Präparatseite; *b* Folienrückseite. (Meßzeiten auf 4% gleich.)

der Unterschiede der drei Meßkurven lohnt sich nicht. Die auskristallisierten RaD-Präparate waren für den gedachten Verwendungszweck des 4π-Proportionalzählrohres viel zu dick.

b) Messungen an elektrolytisch hergestellten Präparaten. Nach der mikroskopischen Untersuchung war zu vermuten, daß hier die Absorption in der Folie die im Präparat überwiegen oder daß zumindest der Einfluß der Folie merklich sein würde. Fig. 3 zeigt Messungen in 2π-*Geometrie* auf der Präparat- und der Rückseite der Folie im Vergleich. (Die Meßzeiten waren auf 4% die gleichen.)

Auf der Folienrückseite treten die Konversionslinien bei 30 und 43 keV scharf hervor. Die gleichzeitig mit Konversionselektronen in Richtung auf die Folie emittierten AUGER-Elektronen und energiearmen β-Teilchen wurden demnach von der Folie fast völlig absorbiert. (Wenn ein Konversionselektron ins empfindliche Zählrohr geht, wird in 50% der Fälle gleichzeitig ein β-Teilchen und fast immer mindestens ein AUGER-Elektron in Richtung auf dieses Zählrohr emittiert.) Lediglich

energiereichere β-Teilchen konnten gleichzeitig mit dem Konversionselektron die Folie ohne erhebliche Energieverluste passieren und verursachten vielleicht die jeweils etwa 6 keV von den Konversionslinien entfernten kleinen Maxima. Wie die Lage der Konversionslinien zeigt, die haben Konversionselektronen selbst in der Folie praktisch keine Energie verloren.

Auf der Präparatseite wurden, da Absorption in der Folie entfiel, gleichzeitig mit dem Konversionselektron meist noch andere Teilchen (β-Teilchen, AUGER-Elektronen) angezeigt. Daher sind die Maxima der Meßkurve um etwa 1,5 keV nach höheren Energien verschoben, und die rechten Flanken verlaufen weniger steil.

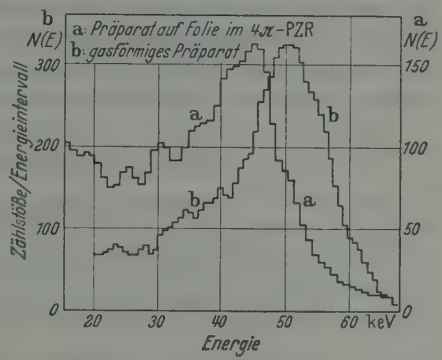


Fig. 4. Messungen an RaD in 4π-Geometrie *a* an elektrolytisch hergestelltem Präparat; *b* an gasförmigem Präparat. (Kurven auf gleiche Höhe der Maxima normiert.)

Hiernach war bei Messung in 4π-Geometrie (annähernd) richtige Energieanzeige in den Fällen zu erwarten, bei denen das β-Teilchen in Richtung auf die Präparatseite der Folie emittiert wird, unabhängig von der Emissionsrichtung des Konversionselektrons. In den Fällen aber, in denen energiearme β-Teilchen (und/oder AUGER-Elektronen) in Richtung auf die Folie emittiert werden, ist eine zu niedrige Energieanzeige zu erwarten. Wie Fig. 4 zeigt, mißt man in der Tat bei festem Präparat in 4π-Geometrie eine ähnliche Energieverteilung wie bei einem gasförmigen Präparat. Die Konversionslinie bei 30 keV ist nur noch angedeutet; gleichzeitig mit fast jedem Konversionselektron wurden also noch weitere Teilchen angezeigt. Durch Absorption — vor allem in der Folie — wurde aber das Maximum der Meßkurve gegenüber dem beim gasförmigen Präparat um etwa 5 keV nach niedrigeren Energien verschoben. Die genaue Form des β-Spektrums ist wegen der Energieverluste in der Folie nicht bestimmbar, wohl aber die obere Grenzenergie E_0. Aus dem Verlauf der Meßkurve, die sich bis etwa 68 keV erstreckt, folgt $E_0 = 21{,}5 \pm 2$ keV, in vernünftiger Übereinstimmung mit dem von HUSTER [9] angegebenen Wert von $E_0 = 23{,}5 \pm 2$ keV. (Ein Kurie-Plot kann hier wegen des durch Absorption gefälschten Kurvenverlaufs nicht gezeichnet werden.)

3. Anwendungsmöglichkeiten des 4π-Proportionalzählrohres.

Die Meßergebnisse zeigen, daß Messungen an festen Präparaten im 4π-Proportionalzählrohr, wie erwartet, ähnliche Ergebnisse liefern wie Messungen an gasförmigen Präparaten. Solange aber Präparatunterlagen

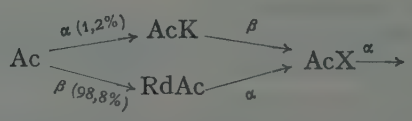
von 50 μg/cm² verwendet werden müssen, sind Absorptionsverluste bei Elektronen mit Energien bis zu etwa 15 keV unvermeidlich. Bei energiereicheren Elektronen (z. B. solchen von 30 keV) sind die Energieverluste unerheblich. Fast ebenso genaue Ergebnisse wie an gasförmigen Präparaten sind zu erwarten, wenn es gelingt, wesentlich dünnere *leitende* Folien (bei entsprechend dünnen Präparaten) herzustellen. Schon jetzt aber kann der Vergleich von Messungen in 2π- und 4π-Geometrie Aufschlüsse über das Zerfallsschema eines β-Strahlers liefern, die über das hinausgehen, was Messungen in 2π-Geometrie allein ergeben.

Darüber hinaus eignet sich das 4π-Proportionalzählrohr zur Messung von Energieverlusten energiearmer Elektronen in dünnen Folien, besonders wenn geeignete monoenergetische Strahler verfügbar sind, und schließlich kann es für Koinzidenzmessungen verwendet werden.

III. Der β-Zerfall des ^{227}Ac.

1. Bisher vorliegende Ergebnisse.

Das ^{227}Ac zerfällt dual mit einer Halbwertszeit von $T = 22\,a$ [*8*], und zwar geht es zu 98,8% durch β-Zerfall in ^{227}Th (RdAc) und zu 1,2% durch α-Zerfall in ^{223}Fr (AcK) über [*15*], [*16*]:



Als obere Grenzenergie des β-Spektrums wird von FREEDMAN et al. (1950) $E_0 = 0{,}04$ MeV angegeben [*6*]. Die Arbeit war leider nicht zugänglich, so daß experimentelle Einzelheiten nicht bekannt sind. Eingehend wurde der β-Zerfall des Ac von LPRT [*13*] (1950) untersucht. Ihre Ergebnisse waren jedoch nicht frei von Widersprüchen. Sie untersuchten die von Ac-Präparaten emittierte Photonenstrahlung mit Hilfe eines Xenon-Auslösezählrohrs und bestimmten die Quantenenergien durch Messung von Absorptionskurven und nach der Methode der selektiven Absorption. Dabei fanden sie a) eine γ-Strahlung von etwa 37 keV bei 0,22% der Zerfälle und b) eine Strahlung von etwa 15 keV bei 5% der Zerfälle. Die Existenz einer γ-Strahlung von etwa 300 keV „blieb zweifelhaft".

Nach der β-Strahlung des Ac suchten LPRT in einer WILSON-Kammer bei niedrigem Druck und fanden bei verschiedenen Ac-Präparaten, je nach Präparat, 8 bis 17 Elektronen auf 100 Zerfälle. — LPRT deuteten die 37 keV-Strahlung als Kern-γ-Strahlung des RdAc, die Elektronen als Konversionselektronen dieser γ-Strahlung und die 15 keV-Strahlung als der Konversion folgende L-Röntgenstrahlung. Diese Deutung ist mit

ihren Messungen verträglich: Bei 5% der Zerfälle wurden Quanten von 15 keV gefunden. Rechnet man mit einer Fluoreszenzausbeute von etwa 40%, so wurde die L-Schale in etwa 12% der Zerfälle angeregt. Nimmt man weiter an, daß 75% aller Konversionen in der L-Schale eintreten, so erhält man insgesamt etwa 15 Konversionselektronen auf 100 Zerfälle des Ac. Die gefundenen 17 Elektronen auf 100 Zerfälle müßten danach fast sämtlich Konversionselektronen gewesen sein. Ihre Energieverteilung stimmt mit dieser Annahme grob überein.

Aus diesen Ergebnissen schließen LPRT auf ein komplexes Zerfallsschema: Bei 15% der Zerfälle führt danach der β-Zerfall des Ac auf ein angeregtes Niveau des RdAc bei 37 keV. Der zugehörige γ-Übergang ist fast vollständig konvertiert. Bei den restlichen 85% der Zerfälle führt der β-Zerfall direkt auf den Grundzustand des RdAc. Die obere Grenzenergie des zugehörigen β-Spektrums muß größer als 37 keV sein.

LPRT können jedoch praktisch keine der gefundenen Elektronen diesem Übergang zuordnen, da sie, wie erwähnt, 15 der maximal auf 100 Zerfälle gefundenen 17 Elektronen als Konversionselektronen gedeutet haben. Sie mußten deshalb annehmen, daß mindestens 95% der β-Teilchen dieses Überganges Energien von weniger als 3 keV haben und deshalb in ihrer WILSON-Kammer nicht angezeigt wurden. Ein solches β-Spektrum müßte, wenn überhaupt möglich, hoch verboten sein. Mit der Halbwertszeit des Ac von $T = 22a$ und einer oberen Grenzenergie von $E_0 \approx 40$ keV erhält man jedoch $\lg ft \approx 7$, wonach das Spektrum nur einfach verboten sein sollte. Dieser Widerspruch legte eine Nachprüfung nahe.

2. Meßmethode.

Da nach LPRT für das Ac ein komplexes Zerfallsschema erwartet werden mußte und eine flüchtige Ac-Verbindung nicht verfügbar war, wurde das β-Spektrum im 4π-Proportionalzählrohr gemessen.

3. Herstellung der Präparate.

Es war ein Gleichgewichtspräparat von etwa 100 μC Ac mit einem Träger von etwa 0,5 mg Lanthanhydroxyd vorhanden. Die beiden ersten Folgeprodukte des Ac, das RdAc und das AcX, haben Halbwertszeiten von 18,9 bzw. 11,4 Tagen. Sie wachsen also zusammen mit ihren kurzlebigen Folgeprodukten relativ rasch auf Konzentrationen an, die bei der Messung stören, und müssen deshalb vor jeder Messung vom Ac abgetrennt werden. Von den übrigen Folgeprodukten braucht man nur das AcB (^{211}Pb), welches eine Halbwertszeit von etwa 30 min hat, mit abzutrennen; alle anderen haben Halbwertszeiten von $T < 5$ min und sterben in kurzer Zeit durch Zerfall aus.

Der benutzte Trennungsgang besteht aus drei Schritten: 1. Man löst das Präparat in verdünnter HCl, fügt 1 mg Cu (als Chlorid) hinzu und fällt das Cu zusammen mit dem AcB mit CO_2-freiem H_2S wieder aus. Dann erhitzt man 15 min im Wasserbad, läßt dabei CO_2-freie Luft durchperlen, zentrifugiert und dekantiert.

2. Mit CO_2-freier NH_3-Lösung macht man die Lösung sorgfältig kongoneutral (Kongopapier muß gerade noch rot werden), fügt 1 mg Zr (als Chlorid) zu und fällt das Zr zusammen mit dem RdAc (Th) mit Na-Thiosulfat wieder aus. Nach einer Stunde Kochen im Wasserbad wird zentrifugiert und dekantiert.

3. Man gibt zu der Lösung CO_2-freies NH_3 im Überschuß. Nach einiger Zeit fallen Lanthan und Ac als Hydroxyde, während AcX fast vollständig gelöst bleibt. Man zentrifugiert, dekantiert, löst den Niederschlag in einem Tropfen HCl und wiederholt diesen letzten Schritt der Trennung noch zwei- bis dreimal. Das Ac wird um so reiner, je öfter diese Fällung wiederholt wird, jedoch geht dabei jedesmal etwas Ac verloren.

Nach der Trennung löst man das Präparat in stark verdünnter HCl und erhält eine Lösung, die weniger als je 1 mg $LaCl_3$ und NH_4Cl an gelöster wägbarer Substanz enthält. Damit waren von vornherein wesentlich feinere Präparate zu erwarten als beim RaD, das relativ viel Blei enthielt und darum nur bei elektrolytischer Abscheidung genügend dünne Präparate ergab.

Sehr fein verteilte Präparate erhält man, wenn man auf die Mitte der versilberten Zaponfolie (etwa 50 $\mu g/cm^2$) einen Tropfen Insulinlösung setzt (s. S. 590), vorsichtig wieder abpipettiert und die noch feuchte Stelle ebenso mit Ac-Lösung passender Konzentration benetzt. Für die Messung sind 1 bis $2 \cdot 10^{-9}$ Curie erforderlich; das entspricht einer Substanzmenge von rund $3 \cdot 10^{-5}$ mg. Würde sich diese Menge gleichmäßig über die rund 10 mm^2 große Präparatfläche verteilen, was jedoch nicht zu erwarten ist, so ergäbe sich eine Massenbelegung von nur 0,3 $\mu g/cm^2$. Unter dem Mikroskop waren undeutlich Kriställchen zu sehen. Ihre maximale Ausdehnung (parallel zur Folie) dürfte unter 0,2 μ gelegen haben (0,1 μ entspricht weniger als 50 $\mu g/cm^2$). Es war somit zu erwarten, daß die Absorption im Präparat die in der Folie jedenfalls nicht überstieg.

4. Meßergebnisse.

a) Reinheit der Präparate. Im Gleichgewicht emittieren die Folgeprodukte des Ac insgesamt 5 α-Teilchen und 2 β-Teilchen je Ac-Zerfall. Dies Verhältnis (5:2) zwischen den von Folgeprodukten emittierten α- und β-Teilchen wird sich bei der Messung, etwa eine Stunde nach der letzten Fällung, annähernd wieder eingestellt haben. Alle dem

AcX folgenden Strahler sind dann nämlich wegen ihrer kurzen Halbwertszeit untereinander und mit dem noch vorhandenen AcX nahezu wieder im Gleichgewicht. Das ergibt rund 4α-Teilchen auf 2β-Teilchen der Folgeprodukte. Hinzu kommt die α-Strahlung des RdAc, welches noch nicht wieder im Gleichgewicht mit dem AcX zu sein braucht. Insgesamt also emittieren die Folgeprodukte rund eine Stunde nach der letzten Fällung 4 bis 5α-Teilchen auf 2 β-Teilchen.

Mißt man im Proportionalzählrohr, so macht sich die Verunreinigung des Ac durch Folgeprodukte also vorwiegend durch Impulse von α-Teilchen bemerkbar, die von Elektronenimpulsen gut zu unterscheiden sind. Bei geringer Verunreinigung des Ac kann man die β-Teilchen der Folgeprodukte gegen die des Ac vernachlässigen, und das Zahlenverhältnis der registrierten Impulse von α- und β-Teilchen, N_α/N_β, ist ein praktisch brauchbares Maß für die Reinheit des Präparates.

Bei den ersten Versuchen war $N_\alpha/N_\beta = 8{,}5\,\%$, bei den ausgewerteten Messungen 5%. Da das Ac in 1,2% der Zerfälle selbst α-Strahler ist, kamen somit auf 100 Ac-β-Zerfälle etwa 4 α-Zerfälle (und weniger als 2 β-Zerfälle) von Folgeprodukten. Die Präparate enthielten also nur noch knapp 1% der im Gleichgewicht vorhandenen Folgeprodukte.

Eine Kontrolle durch Vergleich des zeitlichen Anstiegs der Aktivität der Präparate mit dem nach den Zerfallskonstanten zu erwartenden ergab die gleichen Werte.

Die gefundene Verunreinigung stört bei der Messung des Ac-β-Spektrums nicht, weil die Impulse von α-Teilchen sich von denen von β-Teilchen deutlich unterscheiden, und die wenigen von Folgeprodukten herrührenden Impulse von β-Teilchen sich über einen weiten Energiebereich verteilen.

b) β-Spektrum. Nach dem von LPRT vorgeschlagenen Zerfallsschema war bei Messung in 4π-Geometrie infolge gleichzeitiger Anzeige von β-Teilchen, Konversions- und AUGER-Elektronen in der gemessenen Energieverteilung ein Maximum etwas oberhalb 37 keV zu erwarten. In 2π-Geometrie, wo solche Anzeigen selten sind, sollten sich (ähnlich wie beim RaD) Konversionslinien bei etwa 18 und 33 keV abheben.

Statt dessen wurden die in Fig. 5a und 5b dargestellten Spektren gemessen. Oberhalb 19 keV hat das Spektrum in 4π-Geometrie die gleiche Form wie in 2π-Geometrie, d.h. die bei Emission von Konversionselektronen zu erwartenden Koinzidenzen in den Anzeigen beider Zählrohre fehlen. Ebenso fehlt in 2π-Geometrie jede Andeutung von Konversionslinien. Aus diesen Befunden folgt, *daß der β-Zerfall des Ac bei allen oder nahezu allen Zerfällen direkt auf den Grundzustand des RdAc führt.*

Unter diesen Umständen ist die Messung in 2π-Geometrie auf der Präparatseite der Folie zuverlässiger als die in 4π-Geometrie, da sie nur

durch Absorption im Präparat (und eventuell Rückstreuung aus der Folie, die aber vergleichsweise gering sein dürfte), nicht aber zusätzlich durch Absorption in der Folie gefälscht wird. Die Fig. 5 zeigen, daß bei kleinen Energien die Absorption in Präparat und Folie zusammen (4π-Geometrie) die im Präparat stark überwiegt. Oberhalb 20 keV wird die Form des Spektrums durch die Absorption in der Folie nicht mehr beeinflußt.

Die ausgezogenen Kurven in den Fig. 5 entsprechen der theoretischen Form eines erlaubten Spektrums. Das in 4π-Geometrie gemessene Spektrum entspricht dieser Form bis herab zu 19 keV, das auf der Präparatseite in 2π-Geometrie gemessene aber

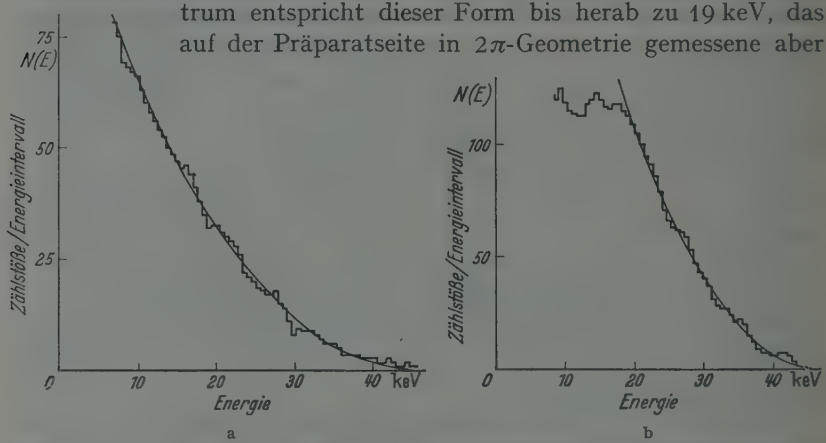


Fig. 5 a u. b. a Das β-Spektrum des Ac (2π-Geometrie, Präparatseite). b Das β-Spektrum des Ac (4π-Geometrie).

bis herab zu 7 keV. Der den Kurven entsprechende Kurieplot liefert eine obere Grenzenergie von

$$\underline{E_0 = 45{,}5 \pm 1 \text{ keV}.}$$

Mit einer Halbwertszeit von $T = 22a$ folgt daraus $\log ft = 6{,}9$. Danach wäre das Spektrum einfach verboten.

Ob das Spektrum unterhalb 7 keV von der von der FERMI-Theorie für den nicht-abgeschirmten Kern geforderten Form abweicht, kann noch nicht gesagt werden. Messungen in diesem Energiebereich sind erst sinnvoll, wenn erheblich dünnere leitende Folien und feiner verteilte Präparate verfügbar sind. Einstweilen führt hier die Absorption im Präparat (und wohl auch die Rückstreuung aus der Folie) noch zu beträchtlichen Fehlern.

Das gemessene Spektrum könnte weiter dadurch verfälscht sein, daß energiereiche Elektronen die Wand erreichen, ehe sie ihre Energie restlos im Gas abgegeben haben. Aus der Geometrie des Proportionalzählrohres und der FLAMMERSFELDschen Reichweiteformel [4] läßt sich berechnen,

daß von den Elektronen mit Energien zwischen 37 und 47 keV etwa 15% die Wand erreichen, von denen zwischen 25 und 37 keV etwa 7%, von den energieärmeren noch weniger. Bei diesen Elektronen zeigt das Proportionalzählrohr eine zu kleine Energie an; die Verluste haben jedoch auf die gemessene *Form* des Spektrums keinen merklichen Einfluß.

c) Photonenstrahlung des Ac. Die gemessene Form des β-Spektrums schließt β-Übergang des Ac auf ein angeregtes Niveau des RdAc bei einem kleinen Bruchteil der Zerfälle nicht mit Sicherheit aus. Deshalb bedurfte der Befund von LPRT (37 keV-γ-Strahlung bei 0,22%, L-Konversions-Röntgenstrahlung bei 5% der Zerfälle) weiterer Nachprüfung. Dazu wurde die Photonenstrahlung eines starken, frisch gereinigten

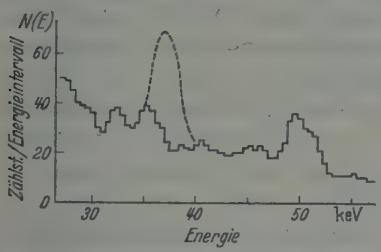


Fig. 6. Photonenstrahlung eines Ac-Präparates oberhalb 25 keV. Die gestrichelte Kurve zeigt die Stärke der nach LPRT zu erwartenden 37 keV-Linie.

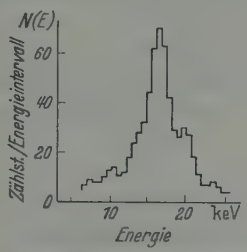


Fig. 7. Photonenstrahlung des gleichen Präparates unterhalb 25 keV. (Meßzeit nur $^1/_6$ der für Fig. 6 benötigten.)

Ac-Präparates von außen in das Proportionalzählrohr eingestrahlt. Ein 2 mm starkes Plexiglasfenster absorbierte dabei alle α-Teilchen und Elektronen. Die Fig. 6 und 7 zeigen das Ergebnis.

Oberhalb 25 keV (Fig. 6) findet sich auf dem kontinuierlichen Untergrund nur bei 50 keV eine ausgeprägte Linie. (Ob die beiden „Linien" zwischen 30 und 40 keV reell sind, ist in Anbetracht der geringen Teilchenzahlen je Energieintervall fraglich.) Diese Linie dürfte die nach dem β-Zerfall des AcK vom AcX emittierte γ-Linie darstellen, die nach LPRT bei 48,6 keV liegt. Jedenfalls stimmt die gemessene Intensität ungefähr mit derjenigen überein, die sich aus der von LPRT angegebenen Häufigkeit (27 Photonen auf 100 α-Zerfälle des Ac), der Präparatstärke, der Geometrie der Anordnung, der Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres und der Absorption im Fenster errechnet.

Berechnet man auf gleiche Weise die nach LPRT zu erwartende Intensität der γ-Linie des RdAc bei 37 keV, so erhält man etwa den in Fig. 6 gestrichelt eingezeichneten Verlauf. Die Messung zeigt, daß diese Linie — wenn sie überhaupt existiert, bei weitem nicht die von LPRT angegebene Stärke hat.

Unterhalb 25 keV heben sich eine starke und eine schwächere Linie ab (Fig. 7). Sorgfältiger Vergleich mit der K-Strahlung von Cu, Se, Mo und Ag, sowie mit der Photonenstrahlung des RaD ergab für die starke

Linie eine Energie von $16{,}7 \pm 0{,}5$, für die schwächere von 20 ± 1 keV. Die L_α- und L_β-Linien des RdAc liegen aber bei 12,9 und 16,3 keV. Wenn die gefundenen Linien L-Röntgenlinien des RdAc (oder überhaupt eines natürlichen Elementes) sein sollten, so kann es sich nur um die L_β-Linie zusammen mit etwa der L_δ-Linie handeln. Wenn diese Linien ohne die L_α-Linie auftreten, so müßte die Konversion fast ausschließlich in der L_{II}-Schale erfolgen, was bei einer magnetischen Quadrupolstrahlung vielleicht nicht ganz ausgeschlossen wäre. [Eine Anregung der L_{III}-Schale durch COSTER-KRONIG-Übergänge der Art $L_{II} - L_{III} M$ ist beim RdAc ($Z = 90$) energetisch nicht möglich.] Weitergehende Überlegungen hierüber erübrigen sich jedoch, soweit sie den Zerfall des Ac betreffen, wie weitere Experimente zeigten.

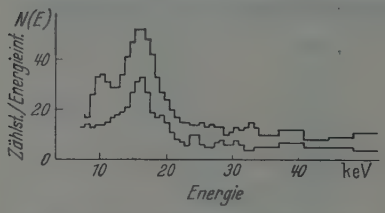


Fig. 8. Photonenstrahlung eines Ac-Präparates unterhalb 25 keV. Unten: kurz nach der Abtrennung des Ac; oben: 4 Tage später.

Nach LPRT treten Photonen von etwa 15 keV bei 5% der Ac-Zerfälle auf. In einer früheren Arbeit [*14*] fanden LECOIN et al. diese Photonen bei 37% der Zerfälle. LPRT geben keine Erklärung für diese Abweichung, doch geben sie an, daß sie bei ihren letzten Messungen wesentlich verbesserte Methoden für die Reinigung des Ac verwandten. Bei der Messung zu Fig. 7 fand sich für die beiden Linien nur rund $^1/_{10}$ der nach LPRT zu erwartenden Intensität, d.h. diese Photonen traten nur bei rund 0,5% der Zerfälle auf. Die drei Zahlenwerte lassen vermuten, daß die Intensität der Strahlung um so kleiner ist, je reiner das Ac-Präparat ist, und daß diese Strahlung somit zu einem Folgeprodukt des Ac gehört. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigte der zeitliche Verlauf der Intensität: Wiederholte Messungen zeigten einen Anstieg um (35 ± 10)% im Verlauf von 4 Tagen (Fig. 8).

Die gefundenen Linien rühren somit nicht vom Ac her; sie sind vermutlich γ-Linien eines Folgeproduktes. (Um sekundär durch die Strahlung der Folgeprodukte des Ac angeregte K-Röntgenlinien kann es sich nicht handeln, da Elemente, deren K-Strahlung bei 16 keV liegt, weder im Präparat noch im Zählrohr vorhanden waren.)

d) Vergleich mit den Ergebnissen von LPRT. Die beschriebenen Meßergebnisse widersprechen dem von LPRT vorgeschlagenen Zerfallsschema, sind aber mit ihren *Messungen* durchweg in Einklang zu bringen. Bei den von LPRT gefundenen Photonen von etwa 15 keV, die sie für L-Röntgenstrahlung des RdAc hielten, dürfte es sich um die von einem Folgeprodukt herrührenden 16 keV-Quanten handeln. (Wie schon erwähnt, war schon bei LPRT die Zahl der Quanten je Zerfall um so kleiner, je reiner die verwendeten Ac-Präparate waren.) Vermutlich ist

auch die von LPRT bei 0,22% der Ac-Zerfälle gefundene γ-Strahlung von 37 keV einer Verunreinigung zuzuschreiben. Das von ihnen in der WILSON-Kammer gemessene Elektronenspektrum schließlich läßt sich ohne weiteres als Teil des kontinuierlichen β-Spektrums des Ac deuten, wenn man direkten Übergang in den Grundzustand des RdAc annimmt und die relative Unsicherheit der Energiebestimmung in der WILSON-Kammer berücksichtigt.

Herrn Dozent Dr. HUSTER danke ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Professor WALCHER für sein stetes Interesse, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Chemischen Werken Hüls AG. und den Farbenfabriken Bayer AG. für materielle Unterstützung.

Weiter bin ich Herrn Professor MATTAUCH und Herrn Professor PANETH für die Überlassung des Aktiniums und besonders Herrn Dr. HERR für die Abtrennung des Aktiniums aus einem Protaktinium-Präparat des Max-Planck-Instituts in Mainz sowie für seine Beratung verpflichtet.

Literatur.

[*1*] BANNERMANN, R. C., and S. C. CURRAN: Phys. Rev. **85**, 134 (1952). — [*2*] CRANBERG, L.: Phys. Rev. **77**, 155 (1950). — [*3*] DROSTE, G. v.: Z. Physik **84**, 17 (1933) (dort weitere Literatur). — [*4*] FLAMMERSFELD, A.: Naturwiss. **33**, 280 (1946). — [*5*] FLÜGGE, CH., u. S. FLÜGGE: Z. Naturforsch. **2a**, 6 (1947). — [*6*] FREEDMAN, M., J. MAY, W. RAMLER u. M. RUSNAK: ANL 4380 März 1950, Class. Report. Siehe HOLLANDER, J. M., I. PEARLMAN u. G. T. SEABORG: Rev. Mod. Phys. **25**, 469 (1953). — [*7*] GEESE-BÄHNISCH, I., u. E. HUSTER: Naturwiss. **41**, 495 (1954). — [*8*] HOLLANDER, J. M., and R. F. LEININGER: Phys. Rev. **80**, 915 (1950). — [*9*] HUSTER, E.: Z. Physik **136**, 203 (1953). — [*10*] INSCH, G. M., J. G. BALFOUR and S. C. CURRAN: Phys. Rev. **85**, 805 (1952). — [*11*] JAFFE, A. A., and S. G. COHEN: Phys. Rev. **89**, 454 (1953). — [*12*] LANGER, L. M.: Rev. Sci. Instrum. **20**, 216 (1949). — [*13*] LECOIN, M., M. PEREY, M. RIOU and J. TEILLAC: J. Phys. Radium **11**, 227 (1950) (dort weitere Literatur). — [*14*] LECOIN, M., M. PEREY and TSIEN SAN-TSIANG: Cah. Phys. **26**, 10 (1944). — [*15*] PEREY, M.: C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 97 (1939). — J. Phys. Radium **10**, 435 (1949). — [*16*] PETERSON, S., u. A. GHIORSO: NNES-PPR **14B**, 1395 (1949). — [*17*] REITZ, J. R.: Phys. Rev. **77**, 10 (1950). — [*18*] WU, C. S., F. BOEHM and E. NAGEL: Phys. Rev. **91**, 319 (1953).

Dr. W. BECKMANN, Marburg a. d. Lahn,
Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 602—618 (1955).

Aus dem Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro.

Die optischen Asymmetrien.

Von
H. Zocher,
unter Mitarbeit von C. Török.

(Eingegangen am 1. Juni 1955.)

Ausgehend von der früher entwickelten Charakterisierung physikalischer Objekte durch ihre räumlichen und zeitlichen Asymmetrien werden die Möglichkeiten des *optischen* Verhaltens homogener und inhomogener Systeme untersucht. Es zeigt sich, daß alle fünf Arten von Richtungsasymmetrien auch im optischen Verhalten zum Ausdruck kommen können. Dabei gehen Anisotropie und Enantiomorphie auf rein räumliche Bedingungen zurück, während Zirkularität, Polarität und Triasymmetrie nur bei Vorliegen von Zeitasymmetrie, also von irgendeiner Art Bewegung, auftreten können. Damit sind die Grenzen der Gültigkeit des Reziprozitätstheorems für Lichtwege gegeben. Es ergibt sich eine Reihe von Möglichkeiten der Durchbrechung dieses Theorems, darunter auch solche, bei denen die Lichtdurchlässigkeit in einer und der entgegengesetzten Richtung verschieden ist. Auch Aberrationen entsprechend der Beeinflussung der Gruppengeschwindigkeit können erwartet werden.

I. Allgemeine physikalische Grundlagen.

In dem Bestreben, physikalische Gegebenheiten von einem möglichst allgemeinen Standpunkt aus zu charakterisieren[1], sind wir zu der Erkenntnis gekommen, daß — entgegen dem üblichen Gebrauch — die Betrachtung der *Asymmetrie* an Stelle von Symmetrie sinnvoller ist. Daß diese Bevorzugung der Asymmetrie keine willkürliche Entscheidung ist, wird durch die Tatsache beleuchtet, daß das einzige Objekt mit vollkommener Symmetrie das absolute Vakuum ist, daß also *Symmetrie* das *Nichtvorhandensein* von physikalischen Eigenschaften bedeutet.

Im Zusammenhange damit haben wir ein Schema von fünf räumlichen Asymmetriearten einer Richtung aufgestellt. Gleichzeitig erwies sich die Asymmetrie in bezug auf die Zeit als unumgänglich notwendiger Begriff.

Die vorliegende Studie betrifft die Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die Optik. Sie ergibt auch in diesem Falle ein zuverlässiges Kriterium für die Möglichkeit oder Unmöglichkeit spezieller Effekte und läßt klar erkennen, wo gegebenenfalls noch unbekannte Wirkungen zu erwarten sind.

Nach der früher[2] gegebenen Definition, welche eine Umkehr und Erweiterung der K. Weissenbergschen Formulierung für räumliche

[1] a) Zocher, H., u. C. Török: Anais Acad. brasil. Ci. **20**, 143 (1948). — b) Zocher, H., u. C. Török: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **39**, 681—686 (1953). — c) Zocher, H. unter Mitwirkung von C. Török: Z. Physik **139**, 147—162 (1954).

[2] 1c, S. 148.

Symmetrie[3] darstellt, ist Asymmetrie die Verschiedenheit der Beschreibung eines Objektes von verschiedenen Raum-Zeitkoordinatensystemen her. Diese Beschreibungen resultieren aus Beobachtungen bei Experimenten nach der gleichen Vorschrift von verschiedenen Bezugssystemen aus. Das *Objekt* muß selbstverständlich *unverändert* bleiben, in ihm enthaltene *Strukturen* und in ihm gegebenenfalls stattfindende *Vorgänge*, durch die es charakterisiert ist, dürfen den *Koordinatentransformationen nicht unterworfen* werden. Bei diesem Vorgehen entfallen die Schwierigkeiten der meistens verwendeten Transformationen des Objektes (Ausführung von „Deckbewegungen") unter Bezug auf ein invariantes Koordinatensystem der Beschreibung, welche der Hauptsache nach nur in Gedanken durchführbar sind. Die im letzteren Falle auftretende Möglichkeit, den Grundskalaren Ladung und Masse experimentell nicht nachweisbare Transformationseigenschaften willkürlich zuzuschreiben, führt zu Scheinproblemen (Vorzeichenwechsel bei räumlicher oder zeitlicher Inversion, d.h. bei Darstellung des Objektes wie im Spiegel oder im rückwärts ablaufenden Film). Diese hypothetischen, in der vorangehenden Veröffentlichung[4] noch als zulässig angesehenen, Beschreibungsformen der Physik scheiden bei der oben gegebenen Formulierung vom Standpunkt der Beobachtung her a priori vollständig aus.

Man kann also auch definieren: *Asymmetrie ist die Verschiedenheit des Verhaltens eines Objektes bei Untersuchung nach der gleichen Vorschrift ausgehend von verschiedenen Raum-Zeitbezugssystemen.*

Wie früher sollen Unterschiede der Koordinatensysteme, welche eine Verschiebung des räumlichen oder zeitlichen Nullpunktes bedeuten, also die Frage nach der räumlichen Homogenität und nach der zeitlichen Konstanz betreffen, nicht betrachtet werden. Die erwähnten fünf Richtungsasymmetrien beziehen sich zunächst nur auf eine Richtung des Objektes. Die Asymmetrie eines räumlichen Objektes kann infolge von Kompensation der Asymmetrien seiner einzelnen Richtungen kleiner sein. Die fünf möglichen Asymmetrien einer Richtung A sind: 1. *Anisotropie*, 2. *Enantiomorphie*, 3. *Zirkularität*, 4. *Polarität* und 5. *Triasymmetrie*. Sie äußern sich durch eine Änderung des Verhaltens 1. bei Drehung des Bezugssystems um die zu A parallele Achse (Längsachse), 2. bei Umkehr der Längsachse oder einer dazu senkrechten Querachse oder aller drei zueinander senkrechten Achsen; 3. bei Umkehr einer Querachse allein oder gleichzeitig mit der Längsachse; 4. bei Umkehr der Längsachse allein oder gleichzeitig mit einer oder mit beiden Querachsen; 5. bei Umkehr einer Achse allein oder gleichzeitig mit einer oder beiden dazu senkrechten Achsen.

---

[3] Weissenberg, K.: Z. Physik **34**, 406 (1925).

[4] 1c, S. 153.

Die gleichzeitige Umkehr zweier dieser Achsen bedeutet eine Drehung um π um die dritte. In dem Falle, daß wie bei Kristallen auch mehrzählige Symmetrieachsen in Frage kommen, können an Stelle von Längsinversion und Totalinversion auch Drehspiegelungen bzw. Drehinversionen zur Untersuchung notwendig sein.

Besitzt ein Objekt in einer Richtung eine *Asymmetrie* für eine physikalische Eigenschaft, so läßt sich diese zahlenmäßig durch die *Differenz* der entsprechenden Werte ausdrücken, deren *Vorzeichen* sich bei den entsprechenden Transformationen des Beobachtersystems *umkehrt*. Im Falle von Triasymmetrie kann die für eine „sekundäre" Asymmetrie charakteristische Differenz null sein. Dann ist diese Asymmetrie nicht durch *eine* Differenz auszudrücken, sondern durch die beiden Differenzen, welche die beiden primären Asymmetrien charakterisieren (siehe weiter unten).

Eine Asymmetrie bezüglich der Zeit ist nach obiger Definition die *Verschiedenheit des Verhaltens des Objektes* bei *Ablauf* der zur Untersuchung dienenden *Vorgänge* in der *einen* und in der *entgegengesetzten zeitlichen Reihenfolge*. Entsprechend definierte physikalisch gerichtete Größen können einer der fünf räumlichen Asymmetrien entsprechen und gleichzeitig zeitasymmetrisch sein.

Eine Asymmetrie, welche gleichzeitig räumlicher und zeitlicher Natur ist, soll im folgenden als *Zeitasymmetrie* bezeichnet werden, eine Asymmetrie rein räumlicher Natur — sofern die Zeitsymmetrie betont werden soll — als *Raum-* oder *Strukturasymmetrie*.

II. Allgemeines über die optischen Asymmetrien.

Die physikalische Asymmetrie eines Objektes kann nur mit einer Wirkung nachgewiesen werden, welche selbst dieser Asymmetrie fähig ist. Das Untersuchungsmittel muß zu dem asymmetrischen Objekt passen wie der „Schlüssel zum Schloß". An optischen Asymmetrien sind also nur diejenigen möglich, die das Licht selbst besitzen kann. Dabei ist natürlich auf die Zeitsymmetrie oder -asymmetrie Rücksicht zu nehmen.

Eine ebene Welle nicht polarisierten Lichtes entspricht einer Anisotropie in bezug auf Achsen senkrecht zu seiner Fortpflanzungsrichtung und einer longitudinalen Polarität, welche im Gegensatz zu der Anisotropie zeitasymmetrisch ist, d.h. ihr Vorzeichen wechselt nicht nur bei Inversion der zur Fortpflanzungsrichtung parallelen Raumkoordinate, sondern auch bei Inversion der Zeitkoordinate. Ein solches Verhalten ist nach Obigem als zeitpolar zu bezeichnen. Linear polarisertes Licht besitzt außerdem eine Raum-Anisotropie in bezug auf die Fortpflanzungsrichtung. „Zirkular" polarisiertes Licht besitzt außer der zeit-

symmetrischen seitlichen Anisotropie und der longitudinalen Zeitpolarität auch Zeitzirkularität und Raum-Enantiomorphie, beide in bezug auf die Fortpflanzungsrichtung. Elliptisch polarisiertes Licht besitzt die gleichen Asymmetrien wie zirkular polarisiertes und außerdem Raum-Anisotropie in bezug auf die Fortpflanzungsrichtung.

Daraus folgen bereits alle Möglichkeiten von optischen Asymmetrien: 1. Raumanisotropie, 2. Raumenantiomorphie, 3. Zeitzirkularität, 4. Zeitpolarität und 5. Zeittriasymmetrie. Es können also *zeitsymmetrische* Objekte nur *optische Anisotropie* und *optische Enantiomorphie* zeigen. Dagegen können *optische Zirkularität, Polarität* und *Triasymmetrie* nur in *zeitasymmetrischen* Objekten auftreten, d.h. solchen, welche irgendeine Form von *Bewegung* beinhalten.

Wie früher[5] gezeigt wurde, ist ein magnetisches Moment im hier verwendeten Sinne zeitasymmetrisch, und zwar zeitzirkular, es ist also einer Rotation äquivalent. Wohl können ferromagnetische Kristalle ein natürliches magnetisches Moment besitzen, doch kann dessen *Vorzeichen nicht durch die Kristallstruktur bestimmt* sein. Es ist von sekundärer, „zufälliger" Natur, d.h. das Vorzeichen ist durch äußere Umstände bedingt, und entspricht z.B. bei kubischen Kristallen nicht der Symmetrie des Kristalls. Kristalle können nur magnetische Anisotropie, nicht aber magnetische Zirkularität aufweisen. Die optische Polarität und Zirkularität sind mit Recht nicht in die Kristalloptik aufgenommen worden.

Auch der Polarität entsprechende sog. „Ventilwirkungen" sind bei ruhenden Strukturen unmöglich; der Lichtweg ist darin bei Umkehr der Lichtrichtung stets der gleiche, und auch das Verhalten ist in beiden Richtungen des Lichtweges das gleiche. Aus dem Zusammenhang zwischen dem geometrisch, also rein räumlich, polaren Kristallbau und Pyro- bzw. Piezoelektrizität kann man nicht nur, wie W. Voigt getan hat, auf die Polarität des elektrischen Feldes, sondern auch auf seine Zeitsymmetrie schließen. In der oben eingeführten Ausdrucksweise hat man also zu sagen, daß das *elektrische Feld raumpolar* und das *Magnetfeld zeitzirkular* ist. Die Bejahung der Existenz des von W. Voigt vermeintlich gefundenen Pyromagnetismus wäre gleichbedeutend mit der Leugnung eines Zusammenhanges zwischen Pyroelektrizität und polarer Kristallform bzw. polarem Kristallbau[6]. Der Unterschied des Wesens positiver und negativer Ladungen hängt offensichtlich damit zusammen, daß die Form oder Struktur der Oberfläche eines polaren Kristalls sich nicht aus der auf der entgegengesetzten Seite ableiten läßt, wie dies im Falle von Zirkularität oder Enantiomorphie möglich ist.

[5] 1b, S. 683; 1c, S. 155—158.
[6] Vgl. 1b, S. 682—683; 1c, S. 155.

Es sollen nun im folgenden in erster Linie homogene* Systeme behandelt werden, daneben aber auch Objekte von beliebiger Zusammensetzung aus verschiedenen Medien. Im letzteren Falle läßt sich das Objekt durch die beim Durchgang resultierende *Lichtschwächung* charakterisieren, sowie durch die resultierende *optische Dicke* bzw. die *Zeit*, die das Licht braucht, um das Objekt zu durchlaufen.

Elementare optische Eigenschaften eines homogenen Mediums sind die Absorption und die Brechung des Lichtes, welch letztere wieder gemäß der Dispersionstheorie als Konsequenz der ersteren angesehen werden kann. Reflexion und Streuung ergeben sich sekundär aus den primären Eigenschaften und sollen nicht weiter behandelt werden, obwohl sie zu besonderen Asymmetriebeobachtungen führen können. Auch der zur Absorption zeitlich inverse Vorgang, die Lichtemission, werde nur kurz gestreift, wenngleich sowohl in der Form von thermischem Leuchten als auch von Lumineszenz Phänomene verschiedener Asymmetriearten möglich sind. Diese Asymmetrien sind nicht eigentliche optische, sondern Photoasymmetrien.

Es sei in diesem Zusammenhange nur darauf hingewiesen, daß anisotropes thermisches Leuchten, anisotrope Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Chemilumineszenz wohl bekannt sind, während enantiomorphes Leuchten bisher in keinem Falle gefunden wurde. Bezüglich der Photolumineszenz ist hinzuzufügen, daß diese Aussage sowohl für den Fall asymmetrischer emittierender Objekte als auch für die Beleuchtung symmetrischer Objekte mit entsprechend asymmetrischem Licht gelten. Bei dem zur Chemilumineszenz inversen Vorgang, der photochemischen Reaktion, ist sowohl die Erzeugung von Anisotropie (Weigert-Effekt), als auch die von Enantiomorphie (H. Zocher, W. Kuhn) durch asymmetrische Belichtung (longitudinale und transversale Anisotropie und Enantiomorphie) bekannt, wie nach der räumlichen Natur dieser Asymmetrien des Lichtes erwartet werden kann.

III. Die optischen Asymmetrien rein räumlicher Strukturen.

A. Optische Anisotropie.

Die optische Anisotropie ist am längsten bekannt und am eingehendsten untersucht worden. Sie bildet den Hauptteil der Kristalloptik, wobei allerdings den Unterschieden der Absorption, dem Dichroismus, im allgemeinen wesentlich weniger Aufmerksamkeit gewidmet wird als der Doppelbrechung.

Das einfachste physikalische Modell, das einer optischen Anisotropie zugrunde gelegt werden kann, ist ein Oszillator, der gemäß seiner Bindung an die umgebenden Bauelemente nur lineare Schwingungen aus-

* Die Bezeichnung „homogen" kann naturgemäß bei physikalischen Objekten stets nur in gewisser Annäherung zutreffend sein.

führen kann. Aus diesem Bilde folgt für die Eigenfrequenz als Unterschied der Absorption für längs bzw. quer zu dieser Richtung schwingendes Licht ein „positiver" Dichroismus, der von Unterschieden der Lichtbrechung begleitet ist, einer „positiven" Doppelbrechung für niedrigere, einer „negativen" für höhere Frequenzen als die Eigenfrequenz. Die Vorzeichen kehren sich um bei Ersatz des linearen Oszillators durch einen solchen, der in einer Ebene zu schwingen vermag. Bemerkenswert ist, daß bei einem Modell aus innerlich isotropen absorbierenden Zylindern oder Ellipsoiden[7] im allgemeinen ein positiver Dichroismus für niedrige, ein negativer für hohe Frequenzen (Form-Anisotropie) auftritt.

B. Die optische Enantiomorphie.

Analog wie von der optischen Anisotropie wird auch von der optischen Enantiomorphie in der Kristalloptik fast nur die Doppelbrechung behandelt und der Dichroismus vernachlässigt. Wie schon früher betont, sind die Bezeichnungen „zirkularer" Dichroismus und „zirkulare" Doppelbrechung dafür unzweckmäßig und durch „enantiomorpher" Dichroismus und „enantiomorphe" Doppelbrechung zu ersetzen, da hier nicht der Umlaufssinn des Lichtvektors, sondern seine Kombination mit der Fortpflanzungsrichtung, eben die Enantiomorphie des Lichtes, maßgebend ist. Als das einfachste der optischen Enantiomorphie zugrunde liegende Modell könnte man einen Oszillator annehmen, der gemäß seiner Bindung an die umgebenden Bauelemente schraubenförmige Schwingungen ausführt. Während die Möglichkeit einer derartigen Beeinflussung zweifelhaft erscheinen mag, ist mit Sicherheit die Koppelung zweier windschief (etwa unter 45°) einander kreuzender linearer Oszillatoren zu erwarten*. Als allgemeine Regel gilt wie bei der optischen Anisotropie, daß enantiomorpher Dichroismus (auch COTTON-Effekt genannt) stets auf der Seite niedrigerer Frequenzen von einer enantiomorphen Doppelbrechung (optisches Drehvermögen, optische Aktivität) des gleichen Vorzeichens, auf der Seite höherer Frequenzen von einer Doppelbrechung entgegengesetzten Vorzeichens begleitet wird. Bemerkenswert ist, daß bei einem solchen Modell, ähnlich wie bei einer Form-Anisotropie, ein enantiomorpher Dichroismus in einer Absorptionsbande stets von Dichroismus entgegengesetzten Vorzeichens in anderen Teilen des

* W. KUHN hat in seinen bekannten Arbeiten (Theorie und Grundlagen der optischen Aktivität in FREUDENBERGS „Stereochemie" 1932) zwei einander senkrecht kreuzende gekoppelte Oszillatoren angenommen — die an sich keine Enantiomorphie besitzen — und nachträglich eine Enantiomorphie durch zwei weitere Ladungen eingeführt, die jedem der beiden Oszillatoren die Polarität eines anharmonischen Oszillators erteilen. Die quantitativen Schlußfolgerungen sind nicht auf diese zusätzlichen Asymmetrien gegründet, sondern nur auf die Enantiomorphie.

[7] WIENER, O.: Abh. sächs. Ges. **32**, Nr. 6 (1912); Kolloidchem. Beih., Ambronn-Festschr. 189. — GANS, R.: Ann. Phys. **37**, 884 (1912).

Spektrums begleitet ist, so daß in genügendem Abstande von diesen Banden die resultierende Doppelbrechung null wird[8].

In Analogie zu der eben erwähnten Form-Anisotropie ist auch eine Form-Enantiomorphie möglich. In dem wohl einzigen bekannten Falle, bei dem durch enantiomorphes Licht erzeugten enantiomorphen kolloiden Silber[9], wurde ebenfalls ein Wechsel des Dichroismusvorzeichens mit der Lichtwellenlänge beobachtet.

Handelte es sich bisher um homogene Systeme, so ist andererseits auch die Enantiomorphie der Systeme aus an sich nur anisotropen makroskopischen Schichten zu betrachten. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind die REUSCHschen Glimmerpakete. Aber auch zwei zueinander um 90° gedrehte doppelbrechende Lamellen von einer Gangdifferenz von je $^1/_4$ Wellenlänge mit einer zwischen ihnen unter 45° eingeschalteten Doppelbrechung von beliebiger Gangdifferenz δ besitzen die Eigenschaft, von beiden Seiten her lineares Licht von beliebiger Schwingungsrichtung um denselben Winkel zu drehen, nämlich um $\delta/2$. Ein enantiomorph dichroitisches System erhält man in analoger Weise, indem man zwischen zwei zueinander gekreuzte $\lambda/4$-Lamellen eine anisotrop dichroitische Schicht in 45°-Lage einschaltet. In dem Falle, daß als dichroitisches Objekt ein Polarisator verwendet wird, ist ein solches System von beiden Seiten her nur für Rechtslicht bzw. Linkslicht durchlässig, je nachdem, ob die beiden stärker gebrochenen Schwingungen der $\lambda/4$-Lamellen mit der vom Polarisator absorbierten Schwingung eine Rechts- bzw. Linksschraubenfläche bilden. Bei diesen beiden Systemen mit zwei zueinander gekreuzten $\lambda/4$-Lamellen wird die Schwingungsform von Rechts- bzw. Linkslicht nicht geändert, was der Enantiomorphie der beiden Systeme entspricht. Im Gegensatz dazu ist ein System, welches Rechtslicht in Linkslicht umwandelt und umgekehrt, nur anisotrop.

C. Zur Richtungsabhängigkeit von Anisotropie und Enantiomorphie.

Wie bereits betont, sind die Richtungsasymmetrien zunächst nur auf einzelne Richtungen bezogen, so daß die Asymmetrie des ganzen Systems infolge von Kompensation niedriger sein kann. In den Fällen, in welchen keine derartige Kompensation stattfindet, kann man von integralen Asymmetrien sprechen. Integrale Enantiomorphie besitzen alle Körper, welche von ihrem Spiegelbild verschieden sind. Bezüglich der Anisotropie sind folgende drei Fälle zu unterscheiden: 1. Besitzt ein Körper drei zueinander senkrechte identische Richtungen, so ist er integral isotrop. 2. Besitzt ein Körper mehr als zwei identische Richtungen in einer Ebene, so ist er einfach integral anisotrop. 3. Besitzt

[8] KUHN, W.: l. c.

[9] ZOCHER, H., u. K. COPER: Z. phys. Chem. **132**, 313 (1928).

ein Körper nicht mehr als zwei identische Richtungen, so ist er zweifach integral anisotrop. Von besonderem Interesse ist die Richtungsabhängigkeit des Vorzeichens der Asymmetrie bei den Kristallen. Bei diesen besitzt eine allgemeine Richtung, d.h. eine solche, die keiner Symmetriebedingung entspricht, und die demnach einer zweifach unendlichen Schar von Richtungen gleicher Asymmetrieart angehört, stets Anisotropie und Zirkularität, wie dies auch bei einem nicht gleichschenkligen Dreieck der Fall ist. Diese Asymmetrie geht bereits aus der Untersuchung *eines* Richtungssinnes hervor. Als einzige der drei mittleren Asymmetrien ist die Zirkularität ebenso wie die Anisotropie mit einem Symmetriezentrum verträglich, d.h. sie bleibt erhalten, wenn die beiden entgegengesetzten Sinne der Richtung sich als strukturell identisch erweisen. Wenn letzteres nicht der Fall ist, also bei Abwesenheit eines Symmetriezentrums, dann ist die allgemeine Richtung anisotrop und triasymmetrisch, d.h. sie ist strukturell auch enantiomorph und polar. Gemäß diesem Unterschied der Asymmetrie einer allgemeinen Richtung lassen sich also zwei Grundtypen von Kristallen unterscheiden. Richtungen, welche Symmetriebedingungen entsprechen, sind stets weniger asymmetrisch als allgemeine *. Optisch können sich nur Anisotropie und Enantiomorphie äußern. Strukturelle Anisotropie besitzt jede Richtung in einem Kristall.

Für die strukturelle Enantiomorphie sind drei Fälle zu unterscheiden: 1. Ebenso wie Polarität fehlt Enantiomorphie völlig bei Kristallen mit einem Symmetriezentrum. Es sind dies die nur anisotropen Klassen der Hauptgruppen, d.h. Gruppen ohne gradzählige Inversionsachsen (nach MAUGUIN-HERMANN: $m\,3\,m$; $6/m\,m\,m$; $4/m\,m\,m$; $\bar{3}\,m$; $m\,m\,m$; oder in *Asymmetriesymbolen* ** $\mathbf{4 \cdot 3\,a}$; $\mathbf{6\,a}$; $\mathbf{4\,a}$; $\bar{\mathbf{3}}\,\mathbf{a}$; $\mathbf{2\,a}$) und die nur zirkularen Klassen der Hauptgruppen ($m\,3$; $6/m$; $4/m$; $\bar{3}$; $2/m$; $\bar{1}$; bzw. $\mathbf{4 \cdot 3\,c}$; $\mathbf{6\,c}$; $\mathbf{4\,c}$; $\bar{\mathbf{3}}\,\mathbf{c}$; $\mathbf{2\,c}$; $\bar{\mathbf{1}}\,\mathbf{c}$). 2. Partielle Enantiomorphie besitzen die nur polaren Klassen ($\bar{4}\,3\,m$; $6\,m\,m$; $4\,m\,m$; $3\,m$; $m\,m$; bzw. $\mathbf{4 \cdot 3\,p}$; $\mathbf{6\,p}$; $\mathbf{4\,p}$; $\mathbf{3\,p}$; $\mathbf{2\,p}$) und die Klassen der Nebengruppen (mit gradzähligen Inversionsachsen), unter denen die nur anisotropen Klassen ($\bar{6}\,2\,m$ und $\bar{4}\,2\,m$ bzw. $\bar{\mathbf{6}}\,\mathbf{a}$ und $\bar{\mathbf{4}}\,\mathbf{a}$) und die zirkularen Klassen ($\bar{6}$; $\bar{4}$; m bzw. $\bar{\mathbf{6}}\,\mathbf{c}$; $\bar{\mathbf{4}}\,\mathbf{c}$; $\bar{\mathbf{2}}\,\mathbf{c}$)

* Senkrecht zu einer zweizähligen Drehachse kann nur Enantiomorphie, senkrecht zu einer Spiegelebene nur Zirkularität und in einer Spiegelebene nur Polarität auftreten.

** Die Asymmetriesymbole der 32 Kristallklassen geben die Zähligkeit der Hauptachsen (überstrichene Zahlen bedeuten Inversionsachsen) und die Asymmetrie in den Richtungen der Hauptachsen an. Diese Asymmetrien sind gleichzeitig die integralen Asymmetrien der Gesamtkristalle, außer bei den kubischen Kristallen, bei denen nur die Enantiomorphie integral sein kann. Wie man sieht, lassen die Asymmetriesymbole die physikalische Zusammengehörigkeit der verschiedenen Kristallklassen stets unmittelbar erkennen. Das gleiche gilt für die von uns modifizierten „Symmetrieformeln" von W. VOIGT (vgl. 1c, S. 151).

unterschieden werden können. 3. Integrale Enantiomorphie findet sich bei den nur enantiomorphen Klassen (4 3; 6 2; 4 2; 3 2; 2 2 2 bzw. **4·3 *e***; **6 *e***; **4 *e***; **3 *e***; **2 *e***) und den triasymmetrischen (2 3; 6; 4; 3; 2; 1 bzw. **4·3 *t***; **6 *t***; **4 *t***; **3 *t***; **2 *t***; **1 *t***).

Die optische Nachweisbarkeit der Anisotropie und Enantiomorphie einer Richtung wird erheblich eingeschränkt durch die Tatsache, daß das optische Verhalten in weitgehender Näherung durch ein Tensor zweiter Ordnung dargestellt werden kann, also einer relativ niedrigen Asymmetrie entspricht. Infolgedessen sind alle kubischen Kristalle als integral isotrope Körper in dem oben definierten Sinne in weitgehender Näherung optisch isotrop, die hexagonalen, tetragonalen und trigonalen Kristalle sind als einfach anisotrope Körper optisch einachsig, alle übrigen Kristalle als zweifach anisotrope Körper optisch zweiachsig. Abweichungen hiervon sind, soweit überhaupt nachweisbar, außerordentlich schwach, d.h. die optische Anisotropie ist keines so starken Wechsels mit der Richtung fähig wie die strukturelle Anisotropie. Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Enantiomorphie der allgemeinen Richtung in nur partiell enantiomorphen Kristallen. Ebenso wie die Anzahl positiv bzw. negativ polarer Richtungsbüschel bei den partiell polaren Kristallen ist die Anzahl rechts- bzw. linksschraubiger Sektoren in den Hauptgruppen (d.h. also bei den ***p***-Klassen) gleich der Zähligkeit der Hauptachse, während in den Nebengruppen ihre Anzahl nur halb so groß ist. Demnach besitzt die Klasse $\bar{\mathbf{2}}\,\boldsymbol{c}$, d.h. die mit nur einer Symmetrieebene, nur ein rechts- und ein linksenantiomorphes Büschel. In diesem Falle ist die optische Enantiomorphie noch durch einen Tensor zweiter Ordnung darstellbar, und damit ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der partiellen optischen Aktivität bei dieser Klasse gegeben. Tatsächlich ist ein Beispiel dafür bekannt. Die darauffolgende geringste Variation ist die mit zwei Rechts- und zwei Linksbüscheln bei den Klassen **2 *p***, $\bar{\mathbf{4}}\,\boldsymbol{a}$ und $\bar{\mathbf{4}}\,\boldsymbol{c}$. Die Aussichten, die entsprechende Abweichung von einem Tensor zweiter Ordnung als optische Aktivität zu finden, sind sehr gering, zumal bei der optisch zweiachsig anisotropen Kristallklasse **2 *p***. Auch die optische Enantiomorphie ist niedriger als die strukturelle. Die Optik ist keines so starken Richtungswechsels fähig wie die Pyro- und Piezoelektrizität, welche noch bei dreizähliger Hauptachse die partielle Polarität nur enantiomorpher Kristalle, wie Quarz, durch sehr starke Effekte in Erscheinung treten läßt.

IV. Die optischen Zeitasymmetrien.

Die drei noch zu besprechenden optischen Asymmetrien sind, wie bereits festgestellt, Zeitasymmetrien, d.h. sie können nur an Objekten auftreten, welche eine Bewegung beinhalten. Dabei ist die Art der

optischen Asymmetrie, nämlich Polarität, Zirkularität oder Triasymmetrie, die gleiche wie die der Bewegung, nämlich der Translation, Rotation bzw. Umlaufsbewegung oder eine Kombination dieser beiden miteinander, bzw. mit einer strukturellen Enantiomorphie. Sind primär nur zwei dieser Asymmetrien gegeben, so resultiert die dritte als sekundäre. Diese optischen Asymmetrien bedeuten, daß die *optischen Eigenschaften für Licht des einen und des entgegengesetzten Sinnes der Ausbreitung bzw. des Umlaufs verschieden sind.* Sogar der *Lichtweg* selbst kann bei Umkehr der Lichtrichtung *ein anderer sein.* Ein solches Verhalten, welches einer „optischen Ventilwirkung", einer „Lichtfalle" oder dergleichen entspricht, steht im Widerspruch zu dem von HELMHOLTZ, PLANCK, H. A. LORENTZ sowie, von SOMMERFELD und PFRANG in etwas verschiedener Weise formulierten *Reziprozitätstheorem*[10], dessen Gültigkeitsgrenzen bisher offenbar noch nicht klargelegt wurden.

Auf einen von PLANCK ausgesprochenen Satz sei hier noch eingegangen, obgleich er sich nicht auf die im Vorliegenden eigentlich betrachteten abgeschlossenen Systeme bezieht, sondern auf einzelne Grenzflächen. Danach soll eine Grenzfläche nach beiden Seiten gleich gut reflektieren und durchlassen. Dieser Satz hat zur Voraussetzung, daß einer Grenzfläche keine Absorption zuzuschreiben ist, und daß eine eindeutige Unterscheidung zwischen einfallendem und reflektiertem Licht möglich ist, so daß die Summe von Durchlaß und Reflex gleich der einfallenden Lichtmenge ist. Diese Voraussetzung ist nur bei nicht oder gleich absorbierenden Medien gegeben. Wie v. FRAGSTEIN[11] eingehend dargestellt hat, tritt aber im Falle von verschiedener Absorption in dem POYNTINGschen Vektor der Energieströmung, entgegen der PLANCKschen Voraussetzung, infolge der Interferenz zu stehenden Wellen im stärker absorbierenden Medium noch ein gemischter Anteil auf, welcher die Amplituden von einfallendem und reflektiertem Licht gleichzeitig enthält. Infolgedessen ist der PLANCKsche Satz nicht auf die Grenze zweier verschieden stark absorbierender Medien anwendbar. Man kann hier als einfallendes und reflektiertes Licht nicht nur die ungemischten Glieder betrachten, als durchgelassenes aber die Gesamtmenge, welche zum Teil aus dem gemischten Glied resultiert. Die Schwächung des einfallenden Lichtes ist in dem stärker absorbierenden Medium infolge der Ausbildung einer Knotenfläche nahe der Grenzfläche viel geringer, als nach dem LAMBERTschen Gesetz zu erwarten wäre. Das in der Knotenfläche physikalisch nicht existente Licht kann (wie auch bei dem WIENERschen Nachweis stehender Lichtwellen) nicht absorbiert werden, sondern erscheint auf der anderen Seite der Grenzfläche. Eine Polarität des hindurchgehenden Lichtes eines abgeschlossenen Systems kann aus

[10] Vgl. FRAGSTEIN, C. v.: Phys. Bl. **6**, H. 4.
[11] FRAGSTEIN, C. v.: Optik **11**, 301—311 (1954).

diesem Verhalten auch bei polarer Kombination einer absorbierenden Schicht mit anderen Schichten von beliebigen optischen Eigenschaften nicht resultieren, solange kein zeitasymmetrisches Element hinzutritt. Die an der Grenzfläche verschieden absorbierender Medien auftretende Zeitpolarität ist die des Lichtes, nicht die Polarität der Struktur.

Im wesentlichen sollen nunmehr die optischen Zeitasymmetrien homogener Systeme behandelt werden, und zwar für den Fall, daß die Fortpflanzungsrichtung mit der Translations- bzw. Rotationsachse zusammenfällt. Dann ist der Lichtweg vor- und rückwärts aus Symmetriegründen der gleiche.

Zunächst sei aber noch die — vielleicht aus thermodynamischen Gründen zweifelhaft erscheinende — Zulässigkeit eines Durchlaßunterschiedes für zwei einander entgegengesetzte Richtungen eines Systems untersucht. Der Einfachheit halber sei hier wie im folgenden vorausgesetzt, daß Lichtquelle und Beobachtungsvorrichtung sich in dem gleichen, nicht absorbierenden Medium befinden, und daß ein planparalleles Objekt diffus beleuchtet werde. Läßt das Objekt in der einen Richtung den Bruchteil T_1 des ankommenden Lichtes hindurch und in der umgekehrten Richtung den Bruchteil T_2, so werden in ihm die Bruchteile

$$A_1 = 1 - (T_1 + R_1) \quad \text{bzw.} \quad A_2 = 1 - (T_2 + R_2)$$

absorbiert, wobei R_1 bzw. R_2 das Reflexionsvermögen auf der einen und anderen Seite bedeuten. Im thermischen Gleichgewicht seien die Emissionen auf der ersten und zweiten Seite $e_1 = E_1 \cdot e_0$ und $e_2 = E_2 \cdot e_0$, wobei e_0 die Hohlraumstrahlung für die betreffende Frequenz und Temperatur sei. Nach dem KIRCHHOFschen Satz ist $E_1 + E_2 = A_1 + A_2$, auch muß

$$E_1 = A_1 + T_1 - T_2 = A_2 + R_2 - R_1$$

sein. Für den Fall, daß der Reflex auf beiden Seiten gleich ist, wird also auf der einen Seite ebensoviel emittiert, wie von dem auf die andere Seite auftreffenden Licht absorbiert wird. Umgekehrt wird bei $A_1 = A_2$ der Emissionsunterschied $E_1 - E_2 = 2(T_1 - T_2) = 2(R_2 - R_1)$. Nur wenn die Lichtdurchlässigkeit in beiden Richtungen gleich ist (z.B. $= 0$), gilt für jede Seite $e/A = e_0$.

Bemerkenswert ist, daß *bei fehlender Absorption* ($A_1 = A_2 = 0$) wegen des Verschwindens der Emission $T_1 = T_2$ wird, also *keine Durchlaßunterschiede* auftreten können, und daß auch die Reflexe auf beiden Seiten einander gleich werden. Ein Unterschied zwischen dem von der einen nach der anderen Seite und umgekehrt durchgehenden Licht kann dann nur hinsichtlich der zum Durchlaufen erforderlichen Zeit bestehen.

Es könnte noch das Bedenken auftreten, daß die vorstehende Betrachtung nur für das thermische Gleichgewicht gilt und keine Bedeutung

besitzt für Versuche mit wesentlich höheren Lichtintensitäten, als es diesem Gleichgewicht entspricht, wie dies meist der Fall ist. Dies trifft jedoch nicht zu, solange es sich nur um eindeutige optische Eigenschaften (R, T, A) handelt, welche von der Lichtintensität unabhängig sind. Ist diese Forderung für höhere Lichtintensitäten erfüllt, so gilt sie zweifellos auch für die geringeren Intensitäten des thermischen Gleichgewichts.

A. Die optische Polarität.

Nach dem Gesagten ist die Bedingung für das Auftreten einer primären optischen Polarität das Vorhandensein einer Translationsbewegung. Einem polaren Dichroismus entspricht der DOPPLER-Effekt in der Absorption. Für die beiden gegenüber dem Ruhezustande verschobenen Maxima besitzt dieser Dichroismus entgegengesetztes Vorzeichen. Hand in Hand mit ihm gehen gemäß der Dispersionstheorie Unterschiede des Brechungsindex, die als polare Doppelbrechung zu bezeichnen sind. Der FIZEAU-Effekt, die Mitnahme des Lichtes durch bewegte Dielektrika, ist eine solche Doppelbrechung außerhalb des Gebietes der Absorptionsbanden. Nach dem oben abgeleiteten Satze kann an einem absorptionsfreien System keine Polarität des Reflexes und des Durchlasses auftreten. Ein solches System ist also nicht einfach als Medium von niedrigerer bzw. höherer Lichtbrechung anzusehen.

Man könnte noch die Frage stellen, ob die Translationsbewegung in Richtung des Lichtweges eine der gesamten Materie sein muß, oder ob ein elektrischer Strom in einem Metall vielleicht die gleiche Wirkung auszuüben vermag. Ein experimenteller Nachweis derartiger Wirkungen dürfte angesichts der starken Absorption in metallischen Leitern kaum möglich sein.

B. Die optische Zirkularität.

Die optische Zirkularität hat zur Voraussetzung, daß das Medium zeitzirkular ist. In dem Falle der einfachen optischen Zirkularität, welche nicht nur aus einer Triasymmetrie resultiert, heißt dies, daß eine Rotationsbewegung um den Lichtweg stattfindet. Das zirkulare Analogon zu dem polaren FIZEAU-Effekt, d.h. die *Mitnahme der Schwingungsrichtung des Lichtes* durch ein *rotierendes Dielektrikum*, ist zwar experimentell nicht bekannt, doch besteht kein Zweifel daran, daß eine solche Wirkung existiert. Auf Grund dieser Voraussage wurde der Effekt durch Herrn FIALHO[12] unter Leitung von G. BECK berechnet. Er stellt sozusagen einen mechanischen FARADAY-Effekt dar, bzw. bei komplexem Brechungsindex einen mechanischen longitudinalen ZEEMANN-Effekt in der Absorption.

Für den Fall, daß der Umlauf um den Lichtweg elektrischer Natur ist, d.h. daß ein Magnetfeld längs des Lichtweges besteht, ist die optische

[12] Vorgelegt Acad. Brasil. de Ciencias **12** (1951).

Zirkularität als FARADAY- bzw. als longitudinaler ZEEMANN-Effekt in der Absorption wohl bekannt. Der FARADAY-Effekt ist eine *zirkulare Doppelbrechung* im eigentlichen Sinne, keine enantiomorphe, wie man z.B. leicht aus der Tatsache erkennt, daß in einem magnetisierten Dielektrikum mit positiver VERDETscher Konstante die Schwingungsrichtungen linear polarisierten Lichtes bei Fortpflanzung vom Nord- zum Südpol eine Linksschraubenfläche bilden, in der umgekehrten Richtung aber eine Rechtsschraubenfläche. Entspricht der FARADAY-Effekt einer eigentlichen zirkularen Doppelbrechung, so entspricht der longitudinale ZEEMANN-Effekt in der Absorption einem wahrhaft *zirkularen Dichroismus*. Auch hier erfolgt — analog wie bei der Form-Anisotropie und der Enantiomorphie gekoppelter linearer Oszillatoren — im einfachsten Falle Aufspaltung einer Absorptionsbande in zwei, wobei in der einen von der einen Seite Linkslicht stärker absorbiert wird, während in der anderen Bande der zirkulare Dichroismus das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt. Mit diesen Absorptionsunterschieden sind wiederum, gemäß der Dispersionstheorie, Unterschiede der Lichtbrechung verbunden. Die zirkulare Doppelbrechung besitzt — wie stets bei zwei benachbarten Banden verschiedenen Vorzeichens — auf beiden Seiten des Dubletts das gleiche Vorzeichen wie der Dichroismus der langwelligeren Bande, zwischen beiden besonders hohe Werte des entgegengesetzten Vorzeichens.

Im Falle von paramagnetischen Absorptionszentren geht die Aufspaltung in zwei Banden infolge der Einordnung der magnetischen Momente in das Feld in eine einfache dichroitische Bande über. Da diese stärkere Bande kurzwelliger ist, kehrt sich das Vorzeichen der zirkularen Doppelbrechung um (paramagnetische Drehung nach R. LADENBURG). Bei dem Vergleich des ZEEMANN-Effektes in der Absorption mit dem in der Emission ist zu beachten, daß diese beiden Vorgänge zueinander zeitinvers sind, und daß infolgedessen der Umlauf des Lichtvektors für die gleiche Bande in Absorption und in Emission verschieden ist. Bei der Enantiomorphie (zeitsymmetrisch) ist die Lichtform in beiden Fällen die gleiche, entweder rechts oder links.

C. Die optische Triasymmetrie.

An optischen Triasymmetrien sind drei „binäre" Arten zu unterscheiden, je nachdem, ob Enantiomorphie, Zirkularität oder Polarität erst sekundär durch das Zusammenwirken der beiden anderen entsteht. Bei „ternärer" Triasymmetrie sind alle drei Teilasymmetrien primär. In homogenen Systemen bestehen folgende drei Möglichkeiten: Sekundäre Enantiomorphie tritt auf bei Kombination von FARADAY- bzw. longitudinalem ZEEMANN- mit FIZEAU- bzw. DOPPLER-Effekt, d.h. also bei

Strömung längs der Kraftlinien eines Magnetfeldes. Sekundäre Zirkularität resultiert aus optischer Aktivität bzw. COTTON-Effekt mit gleichzeitigem FIZEAU- bzw. DOPPLER-Effekt, d.h. bei Strömung einer enantiomorphen Substanz. Sekundäre Polarität tritt auf bei optischer Aktivität bzw. COTTON-Effekt in Verbindung mit FARADAY- bzw. longitudinalen ZEEMANN-Effekt, d.h. bei einer enantiomorphen Substanz im Magnetfeld.

Während bei den drei zuvor besprochenen mittleren Asymmetrien von den vier möglichen Lichtarten, welche sich längs einer Richtung bewegen können, nämlich vor- oder rückwärtslaufendes Rechts- oder Linkslicht (R_+, R_-, L_+, L_-), sich je zwei paarweise einander gleich verhalten, sind im Falle der Triasymmetrie die optischen Konstanten im allgemeinen für alle vier Lichtarten verschieden. Es liegt also im allgemeinen Tetrachroismus und Vierfachbrechung vor. Damit ist gleichzeitig optische Enantiomorphie, Zirkularität und Polarität gegeben. Die effektive Enantiomorphie der Lichtbrechung läßt sich zahlenmäßig definieren als

$$\boldsymbol{e} = \tfrac{1}{2}\,(n_{R_+} + n_{R_-} - n_{L_+} - n_{L_-}),$$

die effektive Zirkularität als

$$\boldsymbol{c} = \tfrac{1}{2}\,(n_{R_+} + n_{L_-} - n_{R_-} - n_{L_+})$$

und die effektive Polarität als

$$\boldsymbol{p} = \tfrac{1}{2}\,(n_{R_+} + n_{L_+} - n_{R_-} - n_{L_-}).$$

Analog lassen sich die drei effektiven Teilasymmetrien des Tetrachroismus definieren.

Für Spektralgebiete außerhalb der Absorptionsbanden, d.h. also bei FIZEAU- und FARADAY-Effekt, sowie normal dispergierter optischer Aktivität, sind die so definierten *sekundären Asymmetrien* der Lichtbrechung *gleich null*, d.h. beim Zusammenwirken von FIZEAU- und FARADAY-Effekt ist $\boldsymbol{e} = 0$, beim Zusammenwirken von optischer Aktivität und FIZEAU-Effekt $\boldsymbol{c} = 0$ und beim Zusammenwirken von optischer Aktivität mit FARADAY-Effekt $\boldsymbol{p} = 0$. Trotzdem sind die *sekundären Asymmetrien vorhanden*. Wenn $\boldsymbol{e} = 0$ ist, so besteht z.B. für Licht von der einen Schraubenform eine kleine Differenz der Brechungsindizes, für Licht von der anderen Form eine große Differenz, bei $\boldsymbol{c} = 0$ für Licht des einen Umlaufssinnes eine kleine, für Licht von umgekehrtem Umlauf eine große Differenz, bei $\boldsymbol{p} = 0$ für Licht der einen Fortpflanzungsrichtung eine kleine, für Licht der anderen eine große Differenz.

In der Nähe von Absorptionsbanden machen sich die sekundären Asymmetrien auch dadurch bemerkbar, daß sie „effektiv" werden, d.h. daß die eben definierten Werte für $\boldsymbol{e}$ bzw. $\boldsymbol{c}$ oder $\boldsymbol{p}$ nicht mehr null sind.

Es kann sogar ein sekundärer Dichroismus oder eine sekundäre Doppelbrechung zustande kommen.

Beim Zusammenwirken von DOPPLER- und ZEEMANN-Effekt auf eine spektral symmetrisch verlaufende Absorptionsbande werden für die Frequenz der Symmetrielinie (Maximum der unverschobenen Absorptionskurve) die Absorptionskoeffizienten $\varkappa_{R_+}$ gleich $\varkappa_{R_-}$ und $\varkappa_{L_+}$ gleich $\varkappa_{L_-}$, so daß für beide Fortpflanzungsrichtungen Rechtslicht (ebenso wie Linkslicht) die gleiche Absorption aufweist. Maximal wird dieser enantiomorphe Dichroismus, wenn die Verschiebung durch den DOPPLER-Effekt gleich der durch den ZEEMANN-Effekt ist. Im Gegensatz dazu tritt hier nicht eine Doppelbrechung, sondern eine Dreifachbrechung auf. Doppelbrechung resultiert nur bei Gleichheit der ZEEMANN- und DOPPLER-Verschiebung dort, wo der Brechungsindex nicht nur für die beiden zusammenfallenden Komponenten (z. B. Rechtslicht vorwärts und rückwärts) der gleiche ist, sondern auch für die beiden anderen Komponenten (Linkslicht vor- und rückwärts), also an je einer Linie auf beiden Seiten der Symmetrielinie der Absorption.

In analoger Weise würde zirkularer Dichroismus in der Symmetrielinie zweier benachbarter, gleich starker enantiomorpher Dichroismen verschiedenen Vorzeichens entstehen durch Kombination mit einem ebenso stark aufspaltenden DOPPLER-Effekt — ein Fall, der schwerlich zu realisieren ist.

Sekundärer *polarer* Dichroismus wäre für die Symmetrielinie bei zwei enantiomorphen Absorptionsbanden der genannten Art durch ein Magnetfeld zu erzeugen, welches eine dem Abstand der beiden enantiomorph dichroitischen Absorptionsbanden gleiche ZEEMANN-Aufspaltung bewirkt.

Es war bereits darauf hingewiesen worden, daß die optische Enantiomorphie auch an inhomogenen Systemen aus anisotropen Schichten bei enantiomorpher Anordnung derselben auftreten kann. Diese Möglichkeit ist auch im Falle von Triasymmetrie in Betracht zu ziehen. Ein Beispiel für die Erzeugung optischer Polarität aus einer makroskopischen Enantiomorphie und Zeitzirkularität ist die sog. RAYLEIGHsche Lichtfalle, bestehend aus zwei unter 45° einander kreuzenden Polarisatoren und einem zwischen ihnen befindlichen magnetisierten Dielektrikum mit einer FARADAY-Drehung von 45°. Es ist zu betonen, daß gemäß dem früher aufgestellten Satze Polarität des Lichtdurchlasses nur im Falle von Absorption auftreten kann. Bei Verwendung von Polarisatoren, welche die eine Schwingung nicht absorbieren, sondern reflektieren, wird das Licht in der RAYLEIGHschen Lichtfalle von der einen Seite her an jeder der beiden Innenflächen der Polarisatoren einmal reflektiert, um nach dreimaligem Durchlaufen des Mittelraumes auszutreten. Von der

anderen Seite her würde der Zwischenraum zwischen den beiden Polarisatoren nur einmal durchlaufen. Es besteht also an Stelle der polaren Lichtschwächung eine Polarität der Durchlaufszeit des Lichtes.

Außer der RAYLEIGHschen Lichtfalle lassen sich noch andere Modelle für polaren Lichtdurchlaß angeben, so z.B. eine zirkular dichroitische Schicht gefolgt von einer $\lambda/4$-Lamelle und einem Polarisator unter 45° zu dieser. Während die beiden anisotropen Schichten in beiden Richtungen nur enantiomorphes Licht von *einer* der beiden Formen durchlassen, läßt die zirkular dichroitische Schicht in der einen Richtung Rechts-, in der anderen Linkslicht besser hindurch. In der einen Richtung werden also beide Komponenten des beleuchtenden natürlichen Lichtes stark absorbiert, in der entgegengesetzten nur die eine. Sollte es jemals gelingen, für praktische Zwecke brauchbare polare Lichtfilter herzustellen, so dürften diese einem dieser Prinzipien entsprechen. Der optisch zirkulare Anteil dürfte dabei ein ferromagnetisches Material sein.

Rückblickend kann man bezüglich des Dichroismusvorzeichens sagen, daß das Auftreten zweier Banden verschiedenen Vorzeichens der häufigere Fall ist. Er findet sich bei Form-Anisotropie, bei der Enantiomorphie gekoppelter linearer Oszillatoren und bei Form-Enantiomorphie, bei der optischen Zirkularität des longitudinalen ZEEMANN-Effektes und bei der Polarität des DOPPLER-Effektes. Dichroismus von nur einem Vorzeichen tritt bei Anisotropie und bei Zirkularität infolge eines paramagnetischen ZEEMANN-Effektes auf; bei Enantiomorphie und Polarität ist das Vorkommen von einsinnigem Vorzeichen zweifelhaft.

V. Die Aberrationen in zeitasymmetrischen Objekten.

Im Gegensatz zu dem bisher behandelten Falle der Übereinstimmung zwischen Fortpflanzungsrichtung und Asymmetrieachse ist der Lichtweg transversal zu letzterer für Licht von den einen und der entgegengesetzten Richtung nicht mehr notwendigerweise der gleiche. Während im ersteren Falle Phasen- und Gruppengeschwindigkeit in der gleichen Weise beeinflußt werden, kann im zweiten Falle eine Änderung der Gruppengeschwindigkeit für sich allein in Erscheinung treten. Es sind alle drei Aberrationen möglich, polare, zirkulare und triasymmetrische. Gemäß dieser Erwartung wird Licht durch ein senkrecht zu seiner ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung bewegtes Medium in der Strömungsrichtung mitgenommen. Ein rotierendes Medium würde das Licht — ähnlich wie materielle Teilchen durch CORIOLISche Kräfte — in einer Kreisbewegung mitnehmen. Eine aus Translation und Rotation zusammengesetzte Spiralbewegung würde schließlich eine Aberration gemäß einer Raumspirale bewirken.

Diese drei Arten von Aberrationen scheinen bisher weder theoretisch noch experimentell behandelt worden zu sein.

VI. Schlußbemerkungen.

Die im Vorliegenden gegebene Darstellung ist rein qualitativer, anschaulicher Natur und beinhaltet die Bedingungen, denen die in die quantitative Theorie eingehenden Größen genügen müssen. Tiefergehenden Einsichten sind aus der mathematischen Formulierung nicht zu entnehmen. Die Verifizierung der gemachten Aussagen an Hand der mathematischen Behandlung dürfte keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bieten.

Schließlich sei nochmals hervorgehoben, durch welche Wirkungen das allgemein interessierende Phänomen eines polaren Lichtdurchlasses bewirkt werden kann. Unterschiede der Lichtschwächung für die eine und die entgegengesetzte Richtung können erstens (für mehr oder minder monochromatisches Licht) durch eine translatorische Bewegung (Strömung) absorbierender Zentren längs des Lichtweges, gemäß einem DOPPLER-Effekt, bedingt sein. Zweitens kann durch das Zusammenwirken von optischer Enantiomorphie und Zirkularität eine Polarität der Absorption zustande kommen, was durch enantiomorphe absorbierende Körper im Magnetfeld realisiert werden kann. Auch in diesem Falle wird es sich im allgemeinen um sehr schmale Spektralbereiche und überdies sehr schwache Effekte handeln, da der enantiomorphe Dichroismus — wenigstens in den bisher bekannten Fällen — nur sehr kleinen prozentualen Unterschieden entspricht. Über große Spektralbereiche läßt sich die sekundäre Polarität bei inhomogenen Systemen, wie bei einer RAYLEIGHschen Lichtfalle, wenigstens im Gedankenexperiment realisieren. Am aussichtsreichsten dürfte die Verwendung ferromagnetischer Materialien zur Erzielung der erforderlichen starken Drehung sein. Drittens kann schließlich eine der drei besprochenen Aberrationen bewirken, daß Licht, welches durch ein Diaphragma I eintritt, ein Diaphragma II passiert, während durch II eintretendes Licht das Diaphragma I nicht erreicht.

Dem nationalen Forschungsrat Brasiliens *(Conselho Nacional de Pesquisas)* sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet. Gleichermaßen sprechen wir unseren Dank dem Direktor des *Laboratório da Produção Mineral*, Herrn Dr. INACIO LÚIZ MIRANDA, für die gewährte Unterstützung aus.

Professor Dr. H. ZOCHER, Laboratorio da Produção Mineral,
Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 619—636 (1955).

Aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.

Herstellung von Metallnitriden in der Glimmentladung und einige ihrer Eigenschaften.

Von

W. Janeff.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. Oktober 1944.)*

Die Nitride der Metalle Silber, Kupfer, Zink, Cadmium, Antimon, Wismut, Blei, Zinn, Eisen und Nickel wurden in der Glimmentladung quantitativ hergestellt, indem eine Kathodenplatte aus dem betreffenden Metall in einer Stickstoffatmosphäre zerstäubt wurde. Der Ablauf der Zerstäubung und der chemischen Reaktion wurde durch Messungen von Druck, Stromstärke und Spannung verfolgt. Die gesamte erzeugte Nitridmenge wurde aus dem verbrauchten Stickstoffvolumen berechnet; ihre Verteilung innerhalb des Entladungsgefäßes ergab sich aus Wägungen des Schutzringes sowie der Anoden- und Glaszylinderbekleidung, die vor und nach jedem Versuch durchgeführt wurden. In einzelnen Fällen wurde der Anodenniederschlag einer quantitativen chemischen Analyse unterzogen, um auf diese Weise die chemische Formel und die Reinheit der hergestellten Verbindung zu prüfen. Für letztere war auch die Plausibilität des Kathodenwertes ein sehr wertvolles und sicheres Kriterium.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der hergestellten Verbindungen umfaßte die Messung der spezifischen Widerstände und des Temperaturkoeffizienten. Dünne Glasplättchen wurden mit Nitrid bestäubt und ihr Widerstand wurde in einer Kompensationsschaltung gemessen. Die Dicke der aufgedampften Nitridschicht konnte aus Gewicht und Dichte der betreffenden Verbindungen berechnet werden. Die Dichten der Nitride wurden pyknometrisch bestimmt. Der Temperaturkoeffizient wurde aus Widerstandsmessungen bei der Temperatur der flüssigen Luft berechnet. Als letztes wurde das lichtelektrische Verhalten der Nitride untersucht, doch konnte kein Photoeffekt beobachtet werden.

I. Bisherige Arbeiten und Allgemeines.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nitride wurden bisher hauptsächlich auf chemischem Wege hergestellt und ihre Eigenschaften lediglich vom chemischen Standpunkt aus betrachtet. Untersuchungen über verschiedene Nitride liegen von folgenden Autoren vor: C. Agate und K. Moers (Z. anorg. allg. Chem. **198**, 223—1275), Juza und Hahn (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 133—148), Juza und Hahn (Z. anorg. allg. Chem. **241**, 172—178), G. Hägg (Z. phys. Chem., Abt. B **129**, 221).

* Das Manuskript hat Hans Geiger 1944 für die Zeitschrift für Physik angenommen. Die Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse haben die Drucklegung bis jetzt verhindert. Die Redaktion.

In den aufgezählten Arbeiten wurden die Reaktionsfähigkeit der chemisch hergestellten Nitride mit verschiedenen Säuren und Laugen, ihre Kristallstruktur, ihre magnetische Suszeptibilität sowie ihre sonstigen chemischen Eigenschaften und äußeren Merkmale untersucht. Es wurden hauptsächlich Nitride von Metallen, die von chemischem Interesse sind, hergestellt, nämlich Zirkon, Titan, Vanadin, Tantal usw., nur Juza und Hahn stellten chemisch Kupfer-, Zink- und Cadmiumnitrid her. Moldenhauer berichtet in seinem Buch „Die Reaktionen des freien Stickstoffs" von der Herstellung von Nitriden in der Bogenentladung. Doch liegen hier keine systematischen Untersuchungen vor; auch waren die erhaltenen Produkte keine reinen Verbindungen, sondern enthielten stets überschüssiges Metall.

Obgleich Stickstoff zu einer ganzen Reihe von Elementen eine beträchtliche Affinität hat, liegen in der Natur wegen des überall vorhandenen Sauerstoffs keine guten Bedingungen zu einer Bindung an diese Elemente vor. Sauerstoff hat eine weit größere Reaktionsfähigkeit und Affinität als Stickstoff und verhindert ihn daher, in Metallverbindungen einzugehen oder verdrängt ihn sogar aus diesen. Bei Abwesenheit von Sauerstoff zeigt jedoch Stickstoff eine weit höhere Reaktionsfähigkeit, als sich nach seinem im allgemeinen trägen Verhalten vermuten ließe. Besonders aktiv wird er im elektrischen Feld der Gimmentladung, wo er mit den zerstäubten Metallteilchen in Reaktion tritt und echte Nitride bildet. In der Glimmentladung verhindern schon Spuren von Sauerstoff (mit anderen Worten: Luft) die saubere Bindung des Stickstoffs an die Metallatome und verursachen eine Verunreinigung des hergestellten Nitrids mit überschüssigem reinen Metall. Daher war bei der Durchführung der Versuche absolute Dichtheit der Vakuumanlage und völlige Reinheit des benützten Stickstoffs erste Voraussetzung für richtiges Arbeiten. Es wurde viel Mühe und Sorgfalt darauf verwendet, durch verschiedene Einrichtungen und Maßnahmen auch die geringsten Spuren von Sauerstoff vom Orte des chemischen Bindungsvorgangs fernzuhalten.

II. Herstellung der Verbindungen.

Der erste Teil der Arbeit, die Herstellung der Nitride in der Glimmentladung, wurde mit der in Fig. 1 angegebenen Versuchsanordnung ausgeführt.

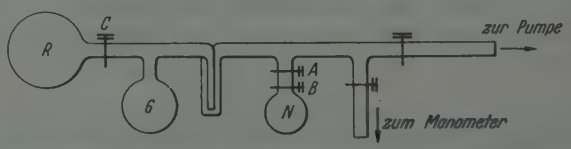


Fig. 1. *R* Ballastrezipient; *G* Entladungsgefäß; *N* Stickstoffentwickler; *A*, *B*, *C* Vakuumhähne.

Das Vakuum wurde in der üblichen Weise durch eine Ölpumpe, die das Vorvakuum schuf, und eine Quecksilberdiffusionspumpe — für das Hochvakuum — hergestellt. Auf diese Weise konnten Drucke bis hinab zu 10^{-6} Torr erreicht werden. Es wurde in einer Stickstoffatmosphäre im Gebiet von etwa 0,1 bis 0,3 Torr gearbeitet.

Das Entladungsgefäß G ist in der Fig. 2 angegeben.

Es bestand aus einer Eisenplatte von 360 mm Durchmesser und 18 mm Dicke, die als Anode diente und eine Öffnung zum Pumpen und zur Zuführung des Stickstoffs besaß. Auf diese Platte wurde ein Glasring von 165 mm Innendurchmesser, 40 mm Höhe und 6 mm Wandstärke aufgesetzt, der oben mit einer Kathodenplatte aus dem zu zerstäubenden Metall abgedeckt war. Durch außen herumgebügeltes Klebwachs wurde der Glasring vakuumdicht mit der Kathode und der Anode verbunden. 3 mm unter der Kathode war an der Glaswand ein Schutzring S aus Aluminium oder Eisen angebracht. Dieser verhinderte das Abdiffundieren der zerstäubten Metallteilchen auf die Glaswand, dort, wo sie die Kathode berührt. Andernfalls bildet das zerstäubte Metall eine leitende Schicht auf der Glaswand, welche nun auch an Spannung liegt, der Glaszylinder wird einer großen Erwärmung ausgesetzt und kann unter Umständen springen. Auf die Kathode wurde ein Kühlgefäß aufgesetzt, welches mit Wasser oder Eis gefüllt wurde, um die Kathode auf einer konstanten niedrigen Temperatur zu halten.

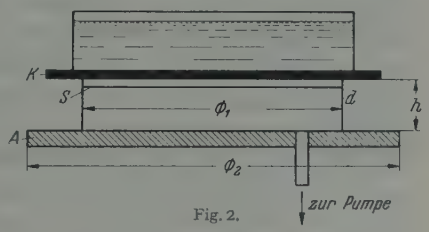


Fig. 2.

Um sauberen und trockenen Stickstoff zu bekommen, wurde Natriumazid gewählt, das im evakuierten Stickstoffentwickler erhitzt wurde und nach der Gleichung

$$2\,Na_3N \rightarrow N_2 + 6\,Na$$

in Stickstoff und Natrium zerfiel. Der Stickstoff füllte den leergepumpten Entwickler und konnte über ein kleines, von der gesamten Anlage durch die Vakuumhähne A, B, abschließbares Volumen von 8 cm³ in das Entladungsgefäß und in den Rezipienten eingelassen werden. Das Natrium band die eventuell vorhandenen Spuren von Sauerstoff und Wasserdämpfen und erhöhte auf diese Weise die Reinheit des Gases.

Eine Falle F mit flüssiger Luft, die dicht am Entladungsgefäß angebracht war, hielt Wasserdämpfe vom Orte der Entladung fern.

Ein Ballastrezipient R, dessen Volumen erheblich größer als das des Entladungsgefäßes war, diente als Stickstoffbehälter während des Versuches. Durch den Vakuumhahn C konnte er vom Entladungsgefäß abgesperrt werden.

Vor der Ausführung jedes Versuches erwies sich ein mehrstündiges Pumpen als unbedingt erforderlich, um auch die geringsten Luft- und Wasserdampfreste, die an den Glaswänden der Anlage und an dem Fett der Hähne hingen, zu entfernen. Die Dichtheit der Anlage mußte so gut sein, daß mindestens für die Dauer eines Versuches, also etwa 4 bis 6 Std, keine störenden Einflüsse von außen her auf die Entladung einwirken konnten.

Die Höhe des Glaszylinders wurde so gewählt, daß möglichst viel von der hergestellten Verbindung auf dieAnode abdiffundierte; zu hohe Glaswände würden zur Folge haben, daß sich das gesamte Nitrid auf die Wand setzt. Andererseits mußte das Gefäß so hoch sein, daß eine richtige Entladung zustande kam. Diesen zwei Anforderungen entsprach in günstigster Weise der 40 mm hohe Glaszylinder.

Die gesamte Nitridmenge verteilte sich auf die Anode, Zylinderwand, Schutzring und Kathode und saß größtenteils auf der Anode und der Zylinderwand; ein geringerer Teil saß auf dem Schutzring und auf der Kathode, und zwar auf der sog. toten Zone der Kathode.

Bei der hier gewählten Anordnung, wo die Kathode den Glaszylinder oben unmittelbar abschließt, setzt sich die Entladung von der Gefäßwand oder, wie in diesem Falle, vom Schutzring, um den Abstand d ab[1]. Diese Erscheinung beruht auf elektrostatischer Abstoßung. Der Dunkelraum ist eine Zone positiver Raumladung. Die positiven Ionen, die diese Raumladung bilden, diffundieren zur Gefäßwand, laden sie positiv auf und stoßen die positiven Ladungsträger ab. Daher bildet sich am Rande der Kathode eine Zone aus, auf die keine Ionen auftreffen können und welche daher von der Entladung nicht bedeckt wird. Dorthin diffundieren neugebildete Nitridmoleküle.

Für die Verteilungsverhältnisse des Nitrids innerhalb des Entladungsgefäßes war außer der Form des Gefäßes noch die angelegte Spannung und die Zerstäubungseigenschaften des betreffenden Metalls maßgebend. Im allgemeinen diffundierten 40% der gesamten Nitridmenge auf die Anode, 25% auf die Glaswand, 15 bis 20% auf den Schutzring und 10 bis 15% auf die Kathode ab.

Die gesamte Nitridmenge ergab sich also quantitativ aus der Addition dieser vier Teilmengen. Zu ihrer Ermittlung wurde folgendermaßen verfahren: Auf die Anode wurde eine zentrisch aufliegende Auffangscheibe aus Aluminium gesetzt, auf welche das Nitrid diffundierte und welche vor und nach jedem Versuch gewogen wurde. Die Zylinderwand wurde zuerst innen nicht ausgekleidet, sondern die innen angesetzte Nitridmenge wurde chemisch abgelöst und abgewogen. Später erwies sich jedoch ihre Auskleidung mit dünner Aluminiumfolie als praktischer,

[1] Güntherschulze: Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung. III. Z. Physik **119**, 79 (1942).

weil auf diese Weise die Nitridmenge nur durch zwei Wägungen unter Umgehung verschiedener chemischer Behandlungsmethoden bestimmt werden konnte. Die Nitridmenge auf dem Schutzring wurde ebenfalls aus zwei Wägungen ermittelt. Nur die auf die Kathode abdiffundierte Menge konnte nicht auf diese Art und Weise — durch Wägung — bestimmt werden. Der Versuch, sie aus der Theorie der Kathodenzerstäubung zu berechnen, scheitert daran, daß die Theorie quantitativ noch nicht genügend geklärt ist. Sie ergab sich vielmehr aus folgenden Überlegungen: War die chemische Formel der hergestellten Verbindung bekannt, so konnte aus dem verbrauchten Stickstoffvolumen, das man während des Versuches aus Druckmessungen ermittelte, die gesamte zu erwartende Nitridmenge berechnet werden; daraus ergab sich nach Abzug der drei Teilmengen, die auf der Anode, dem Glaszylinder und dem Schutzring saßen, die Nitridmenge auf der Kathode. Diese Rechnung lieferte auch ein — allerdings nicht absolut sicheres — Kriterium für die Reinheit der Verbindung: die Summe der drei experimentell gefundenen Teilmengen mußte kleiner als die theoretisch errechnete Gesamtmenge sein und die daraus folgende sich auf die Kathode niederschlagende Menge mußte einen plausiblen Wert haben. Waren diese Bedingungen nicht erfüllt, so wußte man von vornherein, daß unsauberes Arbeiten zu Metallverunreinigungen geführt hatte. Um hierin absolute Sicherheit zu bekommen, wurde ein Teil des Niederschlages, gewöhnlich der Anodenniederschlag, weil er die größte Menge darstellte, einer quantitativen chemischen Analyse unterzogen. Doch konnte diese in vielen Fällen unterlassen werden, weil sich das erste Kriterium, so wenig exakt es auf den ersten Blick auch erscheinen mag, als genau und zuverlässig erwies. In der Tat lagen die Verhältnisse so, daß die geringste Verunreinigung der Stickstoffatmosphäre durch Außenluft oder Wasserdämpfe zu einer derartig starken Verunreinigung der chemischen Verbindung mit überschüssigem Metall führte, daß sich die aus dem verbrauchten Stickstoffvolumen berechnete gesamte Nitridmenge als kleiner erwies als die Summe der Anoden-, Glaswand- und Schutzringniederschläge allein. Erhielt man dagegen einen plausiblen Wert für den Kathodenniederschlag, so konnte man mit Sicherheit annehmen, daß man sauber und exakt gearbeitet hatte — was in einzelnen Fällen durch die quantitative Analyse nachträglich bestätigt wurde.

Unerläßlich waren dagegen die chemischen Analysen in solchen Fällen, wo die chemische Formel der Verbindung nicht bekannt war oder einer Kontrolle bedurfte. Auch hier war die Gesetzmäßigkeit der Verteilung des Niederschlages im Innern des Gefäßes und die Plausibilität des Kathodenwertes ein sehr wertvoller Anhaltspunkt.

Die chemischen Analysen selber wurden durch den Umstand erschwert, daß es sich um sehr geringe Nitridmengen handelte, die selbst

auf der Anode bei sehr langen Versuchsdauern von 6 bis 7 Std höchstens 100 mg erreichten. Gewiß wären 100 mg für den Chemiker schon ausreichend, doch lag hier die Schwierigkeit darin, daß sich z. B. bei Kupfernitrid Cu_3N die Gewichte von Cu_3 und N wie 194:14 verhalten, das Stickstoffgewicht also nur 6,8% des Gesamtgewichtes beträgt. Um dieses auf 1% genau zu bestimmen, mußten die Wägungen der gesamten Gewichte auf 0,068% genau sein.

Die elektrische Schaltung der Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

Es wurde mit einer Spannung von 1000 bis 1500 V gearbeitet, die von einem Hochspannungsaggregat geliefert wurde. Die überschüssige Spannung wurde in den Vorwiderständen R_v vernichtet.

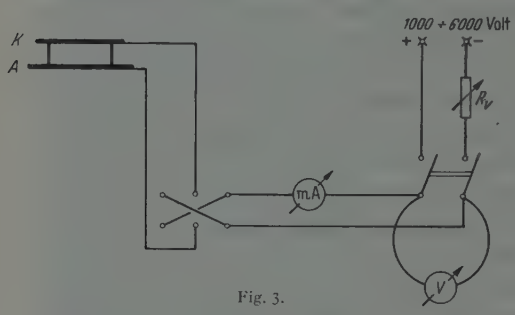


Fig. 3.

Zu Beginn jedes Versuches wurden Kathode und Anode mittels eines Umschalters mehrere Male unter ständigem Pumpen umgepolt, um die Sauerstoffmoleküle, die an ihnen hafteten und erst durch die Entladung frei werden konnten, abzusaugen und auf diese Weise saubere Anfangsbedingungen zu bekommen. Unerläßlich erwies sich diese Maßnahme besonders bei der ersten Versuchsreihe, weil das Aluminium, woraus die gesamte innere Bekleidung des Gefäßes bestand, sehr stark gast, so daß das Säubern mehrere Minuten lang andauerte. Es war nicht zu vermeiden, daß beim Spülen mit Stickstoff eine geringe Zerstäubung und Nitridbildung entstand, die in der späteren Auswertung der Ergebnisse unberücksichtigt blieb. Doch war diese nicht von Belang, denn die zerstäubte Menge war wegen der kurzen Einschaltdauer im Vergleich zu der mehrstündigen Versuchsdauer außerordentlich gering.

Für die genauen Messungen war die Kenntnis des Volumens jenes Teiles der Anlage, in dem man während des Versuchs arbeitete, unbedingt erforderlich. Daher wurden die Volumina des Ballastrezipienten und des Manometers auf dem üblichen Wege der Volumeneichung bestimmt. Dazu wurde das verhältnismäßig geringe Volumen des Entladungsgefäßes und der Rohrverbindungen hinzugezählt.

III. Die einzelnen Nitride.

Kupfernitrid (Cu_3N).

Als Kathode wurde eine Platte aus reinem elektrolytischem Kupfer verwendet. Auf diese Weise wurde Kupfernitrid hergestellt, dessen

Formel als Cu_3N bekannt war und nachträglich durch eine quantitative chemische Analyse nachgeprüft wurde. In der Tabelle 1 sind die Meßergebnisse dieses Versuches zusammengefaßt.

Tabelle 1.

U Volt	I mA	p Torr	Δp Torr	t min
920	71	0,153	0,041	0
1470	63	0,112		38
840	76	0,202	0,030	38
990	71	0,172		79
990	65	0,171	0,052	79
1390	49	0,119		118
1025	60	0,145	0,033	118
1360	48	0,112		139
1090	55,5	0,104	0,030	139
1420	43,5	0,074		158
875	52,5	0,169	0,095	158
1400	35,0	0,074		210
930	57	0,158	0,082	210
1460	41	0,076		253
920	35,0	0,138	0,049	253
1450	40,5	0,089		283
835	58	0,234	0,113	283
1450	40	0,121		347
940	61	0,213	0,098	347
1410	50	0,115		399
1000	64	0,207	0,089	399
1450	51	0,118		443
915	67	0,200	0,088	443
1400	50	0,112		479

Der gesamte Druckabfall während der rund 8stündigen Versuchsdauer betrug 0,800 Torr. Das Volumen jenes Teiles der Anlage, die als Stickstoffbehälter diente — also Rezipient, Entladungsgefäß und die verhältnismäßige geringen Volumina des Manometers und der Rohrverbindungen —, betrug 8084,2 cm³. Die verbrauchte Stickstoffmenge bei 0° C und 760 Torr ergab sich aus folgender Gleichung:

$$V_n = \frac{8084{,}2 \cdot 0{,}8 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 7{,}93 \text{ cm}^3,$$

wobei Zimmertemperatur von 20° C den Berechnungen zugrunde gelegt wurde. Unter Voraussetzung der chemischen Formel Cu_3N konnte die gesamte erzeugte Nitridmenge aus dem verbrauchten Stickstoffvolumen folgendermaßen berechnet werden:

1 Mol Stickstoff (N_2) hat ein Volumen von 22,414 Liter,

1 mMol N_2 hat daher ein Volumen von 22,414 cm^3

und 1 mM N hat nur das halbe Volumen, also 11,2 cm^3.

Das Gewicht der verbrauchten Stickstoffmenge in mMol ergibt sich dann aus dem Verhältnis:

$$\frac{1}{11{,}2} = \frac{x}{7{,}93},$$

woraus sich x zu 0,708 mMol errechnen läßt.

Die verbrauchte Kupfermenge hat, wie aus der chemischen Formel ohne weiteres zu ersehen ist, den dreifachen Betrag in mMol, also 2,124 mMol oder, die Gewichte in mg ausgedrückt:

$$\begin{aligned} 0{,}708 \cdot 14{,}008 &= 9{,}9 \text{ mg Stickstoff und} \\ 2{,}124 \cdot 63{,}57 &= 135{,}2 \text{ mg Kupfer} \\ \text{Zusammen } & 145{,}1 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Dabei wurde das Atomgewicht des Stickstoffs mit 14,008, das des Kupfers mit 63,57 eingesetzt.

Aus den Wägungen der Anoden- und Wandbekleidung sowie aus der Gewichtsbestimmung des Aluminiumschutzringes vor und nach dem Versuche ergaben sich folgende Nitridmengen:

	Anode	52,2 mg = 36%
	Gefäßwand	36,9 mg = 25,4%
	Schutzring	31,9 mg = 22%
daher	Kathode	24,1 mg = 16,6%
	Zusammen	145,1 mg.

Wie erwähnt, war für die Geschwindigkeit des Stickstoffverbrauches — neben der chemischen Formel der Verbindung — in erster Linie die Geschwindigkeit der Kathodenzerstäubung, also die Höhe der Betriebsspannung maßgebend. Aus den angegebenen Meßwerten ersieht man, daß in einer Zeit von 38 min bei Betriebsspannungen von 920 bis 1470 V ein Druckunterschied von 0,041 Torr erzielt wurde, während bei Betriebsspannungen von 840 bis 990 V in der längeren Zeit von 41 min ein Druckunterschied von nur 0,030 Torr erreicht werden konnte. Ein größerer Druckunterschied — 0,033 Torr — konnte in der halben Zeit, etwa 21 min, erreicht werden, wenn man nicht mit 840 V, sondern mit 1025 V Spannung begann. Also ging die chemische Reaktion doppelt so schnell vor sich.

Zur Prüfung der chemischen Formel und zur Untersuchung der Reinheit des hergestellten Kupfernitrids wurde der Anodenniederschlag einer quantitativen Analyse unterzogen. Es wurden folgende zwei Methoden angewandt:

1. Der auf der Aluminiumfolie sitzende Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge abgelöst. Das auf diese Weise gewonnene Kupfer wurde nur kurz in der Natronlauge gelassen, um eine Ammoniakbildung zu vermeiden. Es wurde sofort mit Wasser, nachher mit Alkohol gewaschen, etwas erwärmt, damit der Alkohol verdunstete, getrochnet und gewogen.

2. Das Kupfernitrid wurde mit Salpetersäure abgelöst, im Platintiegel erwärmt, Schwefelsäure nachgegossen und wieder erwärmt. Es bildete sich Kupfersulfat, aus dem durch Elektrolyse reines Kupfer gewonnen wurde.

Die Ergebnisse der Elektrolyse erwiesen sich genauer als die der ersten Methode. Sie stimmten mit den theoretischen Berechnungen besser überein. Aus dem Anodenniederschlag, der 52,5 mg betrug, wurden 48,65 mg reines Kupfer bestimmt, während sich theoretisch die zu erwartende Kupfermenge folgendermaßen zu 48,7 mg berechnen läßt.

$$\frac{\text{Nitridmenge}}{\text{Molekulargewicht}} = \frac{\text{Kupfermenge}}{3 \cdot \text{Atomgewicht}}$$

$$\frac{52{,}2}{204{,}7} = \frac{x}{190{,}7}$$

$$x = 48{,}7.$$

Die Abweichung um 0,05 mg (etwa 0,1 %) des experimentell ermittelten vom theoretischen Wert läßt sich nur mit der erforderlichen außerordentlich hohen Genauigkeit erklären, mit der die chemische Analyse und die Gewichtsbestimmung durchgeführt werden muß.

Auf diese Weise war einerseits der Nachweis der chemischen Formel der Verbindung erbracht, anderseits hatte man die Gewißheit, daß das Kupfernitrid keine Verunreinigungen enthielt.

Die Nitride der restlichen neun Metalle wurden auf dieselbe Art und Weise hergestellt wie das Kupfernitrid. Die Druckmessungen bildeten die Grundlage zur Berechnung der gesamten erzeugten Nitridmenge und des verbrauchten Stickstoffs. Aus den Wägungen der inneren Gefäßbekleidung wurde ihre prozentuale Verteilung auf Anode, Gefäßwand Schutzring und Kathode gefunden. Die Plausibilität des Kathodenwertes sowie eine chemische Analyse des Anodenniederschlages lieferten ein Kriterium für die Reinheit der Verbindungen und für die Gültigkeit der chemischen Formeln.

Im folgenden sind die Ergebnisse aller Versuche in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Verbindung des Stickstoffs mit	Chemische Formel	Versuchsdauer (Std)	Druckabfall (Torr)	Gesamte Nitridmenge (mg)	Verbr. N (mMol)	Verbr. Metall (mMol)	Verteilung des Niederschlages			
							Anode %	Wand %	Ring %	Kathode %
Kupfer	Cu_3N	8	0,800	145,1	0,708	2,124	36	25,4	22	16,6
Silber	Ag_3N	4	0,160	47,6	0,141	0,423	40,8	23,7	19,8	15,7
Zink	Zn_3N_2	$5^1/_2$	0,942	93,4	0,834	1,250	39,8	26,9	17,9	15,4
Cadmium	Cd_3N_2	$6^1/_2$	0,981	158,5	0,868	1,310	38	24	21	17,1
Antimon	SbN	$7^1/_2$	1,443	173,4	1,277	1,277	44,9	25,2	17,6	12,3
Wismut	BiN	10	1,824	359,8	1,613	1,613	45,4	25,2	17,3	12,1
Blei	Pb_3N_4	7	0,877	131,6	0,776	0,582	40,6	27,2	17,9	14,3
Zinn	Sn_3N_4	9	2,050	186,7	1,812	1,360	40,5	24,5	21,5	13,5
Eisen	Fe_3N_2	$7^1/_2$	0,700	60,6	0,620	0,930	29,9	32	26,5	11,6
Nickel	Ni_3N_2	$5^1/_2$	0,428	38,6	0,378	0,567	40,6	27,8	19,0	12,6

Der Kathodenniederschlag.

Wie schon anfangs erwähnt wurde, bildet sich auf der Kathode eine tote Zone aus, auf welcher sich die entstandenen Nitridmoleküle niederschlagen können. Die Breite d dieser Zone ist nach den vorliegenden Untersuchungen von Herrn Professor Dr.-Ing. GÜNTHERSCHULZE [Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung, III, Z. Physik **119**, 79 (1942)] unabhängig von der Gasart; sie wird dagegen durch die Wahl des Kathodenmaterials und durch die Dunkelraumdicke D entscheidend beeinflußt. Bei gegebener Kathode ist sie eine lineare Funktion der Dunkelraumdicke. Für eine Magnesiumkathode ist z. B.

$$d = 0{,}37\,D,$$

für eine Eisenkathode ist

$$d = 0{,}24\,D.$$

Beide Werte gelten für ein Entladungsgefäß ohne Schutzring. Wird ein solcher eingesetzt, so setzt sich die Entladung vom Schutzring nach der Gefäßmitte hin um den Abstand d ab. Die abstoßende Wirkung der Ionen ist jetzt schwächer, daher wird auch der Proportionalitätsfaktor kleiner. Es ist für eine Magnesiumkathode

$$d = 0{,}29\,D$$

zum Unterschied zu

$$d = 0{,}37\,D$$

für das Gefäß ohne Schutzring.

Der Grund für die Schwankungen des Kathodenniederschlages der einzelnen Nitride zwischen 17 und 11 % ist nun naheliegend. Die Breite d der toten Zone, die für die Menge des Kathodenniederschlages maßgebend war, hing einerseits vom Kathodenmaterial und andererseits von den Betriebsbedingungen ab, die bei allen Versuchen nicht konstant

gehalten werden konnten. Immerhin ist die Abweichung der einzelnen Werte, die in der Tabelle 3 zusammengefaßt angegeben sind, vom Mittelwert, der 14,11% beträgt, nicht sehr groß.

Tabelle 3. *Kathodenniederschläge bei den einzelnen Verbindungen.*

Kupfernitrid	16,6%	Wismutnitrid	12,1%
Silbernitrid	15,7%	Bleinitrid	14,3%
Zinknitrid	15,4%	Zinnitrid	13,5%
Cadmiumnitrid	17,0%	Eisennitrid	11,6%
Antimonnitrid	12,3%	Nickelnitrid	12,6%
		Mittelwert:	14,11%

IV. Messung der spezifischen Widerstände.

Um sich über das elektrische Verhalten der hergestellten Verbindungen ein Bild zu verschaffen, wurden ihre spezifischen Widerstände gemessen. Zu diesem Zwecke wurden dünne Glasplättchen, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind, verwendet.

Ihre Abmessungen waren: Länge $l = 76$ mm, Breite $b = 26$ mm und Dicke $d = 1{,}2$ mm. Auf beide Enden der Plättchen wurde eine dicke Platin- oder Silberschicht aufgedampft, es wurde auf die Anode des Entladungsgefäßes aufgesetzt und darauf eine Schicht des zu unter-

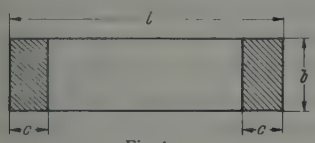


Fig. 4.

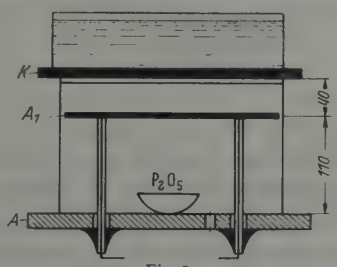


Fig. 5.

suchenden Nitrids aufgedampft. Ihr Widerstand lag in gut definierter Weise zwischen beiden Platinschichten und konnte leicht gemessen werden. Die Platinschichten an den beiden Enden des Plättchens gaben guten und sicheren Kontakt mit zwei Kupferbügeln, die weiter unten näher beschrieben sind, und stellten auf diese Weise einen vernachlässigbar geringen Widerstand für den Stromkreis dar.

Für die Wahl des Entladungsgefäßes und für die Anordnung des Glasplättchens auf der Anode waren folgende Gesichtspunkte maßgebend.

Um einen gleichmäßigen Niederschlag auf die Anode und damit auch auf die Glasplättchen zu bekommen, müssen die Wände des Glaszylinders so weit als möglich vom Orte der Entladung entfernt sein, sonst üben sie eine störende Wirkung auf die Verteilung des Niederschlages aus.

Daher wurden die Versuche in einer neuen Versuchsanordnung ausgeführt, die in der Fig. 5 dargestellt ist.

Die Kathodenplatte wurde auf einen 15 cm hohen Glaszylinder gesetzt. Die Anode A_1 war in 4 cm Entfernung von der Kathode angebracht und von der Anode A vollkommen isoliert. Auf A saß eine Porzellanschale mit Phosphorpentoxyd, auf A_1 befanden sich die zu bestäubenden Glasplättchen.

Um Randwirkungen auszuschalten, wurden auf die Anode A_1 drei vollkommen gleiche Glasplättchen nebeneinandergelegt, deren mittleres mit Platin bestäubt war und untersucht werden sollte. Die zwei anderen dienten lediglich der Vergleichmäßigung des Niederschlages. Die Anode hatte also von oben gesehen folgendes Aussehen (Fig. 6).

Zu Beginn jedes Versuches wurden die Anoden A und A_1 abwechselnd an den positiven und negativen Pol der Spannung gelegt, bis sie von Gasresten vollkommen gereinigt waren, vor allem die Anode A_1. Diese

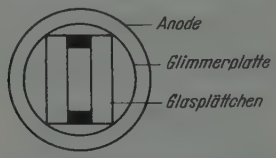


Fig. 6.

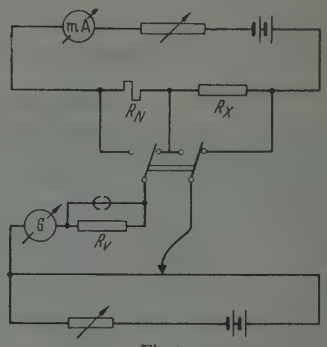


Fig. 7.

Reinigung der Anode A_1 konnte jetzt bequem durchgeführt werden, ohne den späteren Verlauf der Entladung zwischen Kathode und Anode A_1 zu beeinflussen. Wenn die Kathode an den positiven und die Anode an den negativen Pol der Spannung gelegt werden müßten, wie dies in der ersten Versuchsanordnung geschah, um die Anode zu reinigen, so wäre die leichte Zerstäubung der Anode und die Bildung einer dünnen Schicht von Anodenmaterial auf der Kathode unvermeidlich gewesen, was sich auf den späteren, eigentlichen Versuchsverlauf in unangenehmer Weise störend auswirken konnte. Dies war durch die neue Versuchsanordnung vermieden. Außerdem diente das Phosphorpentoxyd, da es nahe bei der Zuführungsöffnung des Stickstoffs lag, zur Erhöhung der Reinheit und Trockenheit des verwendeten Gases. Es band die Wasserdämpfe und seine nasse Oberfläche löste das Ammoniak, das sich in Gasform wegen des Vorhandenseins von Wasserstoff stets im Entladungsgefäß befand.

Nachdem nach Ablauf eines Versuches das Glasplättchen mit dem betreffenden Nitrid bestäubt worden war, wurde es herausgenommen und sein Widerstand konnte aus Messungen von Strom und Spannung bestimmt werden. Für genauere Messungen wurde jedoch mit einer Kompensationsschaltung gearbeitet, die in Fig. 7 angegeben ist.

Der Normalwiderstand wurde stets in der Größenordnung des unbekannten Widerstandes gewählt, um auf diese Weise eine bessere Meßgenauigkeit zu erzielen.

Das Glasplättchen wurde, wie Fig. 8 zeigt, über zwei Kupferbügel in den Stromkreis eingeschaltet.

Seine Enden wurden — nur soweit die Platinschicht reicht — mit dünner Aluminiumfolie ausgekleidet, um die Sicherheit der Kontaktgabe zu erhöhen und eventuelle Beschädigungen des Platinbelages durch die Kupferbügel zu vermeiden. Bei sehr geringem Widerstand der Nitridschicht (unter 10 Ω) wurde der Kontakt mit dem Stromkreis nicht mehr durch die Kupferbügel hergestellt, sondern durch zwei dünne Kupferdrähte, welche flach an jene Stelle des Glasplättchens angelegt wurden, wo die Platinschicht in die Nitridschicht übergeht.

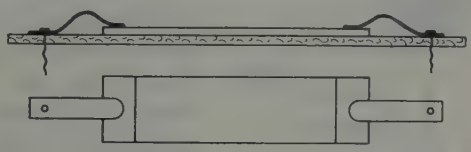


Fig. 8.

Auf diese Weise wurden die Übergangswiderstände, welche jetzt in der Größenordnung des Nitridschichtwiderstandes liegen konnten, ausgeschaltet. Im allgemeinen wurden Plättchenwiderstände unter 100 Ω gemieden, weil die saubere und exakte Ausführung der letztgenannten Messungen mit Schwierigkeiten verbunden war. Gewöhnlich ergaben sich Widerstände in der Größenordnung von 100 bis 500 Ω, die bequem und sicher gemessen werden konnten.

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes war außer dem Gesamtwiderstand noch die Kenntnis der Abmessungen der Nitridschicht erforderlich. Ihre Länge und Breite waren durch die Abmessungen der Glasplättchen und der Platinschicht gegeben: Länge = 54 mm, Breite = 26 mm; doch war die Dicke der Nitridschicht nicht bekannt. Zu ihrer Bestimmung wurde folgender Weg gewählt:

Aus Gewicht und Dichte der Nitridschicht wurde ihr Volumen bestimmt; aus diesem konnte, da zwei Abmessungen bekannt waren, auf die Dicke der Schicht geschlossen werden. Diese Arbeitsmethode machte jedoch eine Dichtebestimmung der Nitride erforderlich, weil diese nicht bekannt war.

Dichtemessungen.

Die Dichten der Nitride wurden pyknometrisch bestimmt. Da die erzeugten Nitridmengen etwa 40 bis 50 mg betrugen, mußte ein Pyknometer mit äußerst geringem Volumen gewählt werden, um genaue Messungen möglich zu machen. Daher wurde ein solches von etwa 0,2 cm^3 Fassungsvermögen hergestellt und zur Durchführung der Messungen verwendet. Als Sperrflüssigkeit diente Petroleum, das folgenden

Anforderungen entsprach: es hat eine geringe Oberflächenspannung, kann daher das ganze Pyknometer richtig benetzen, verflüchtigt sich nicht leicht wie Benzin oder Alkohol und reagiert nicht mit den Nitriden.

Die Dichtemessungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

1. Eichung des Pyknometers, indem es mit Wasser gefüllt und gewogen wurde. Sein Volumen ergab sich zu 0,199 cm³.

2. Bestimmung der Dichte der verwendeten Sperrflüssigkeit. Sie ergab sich zu 0,823.

3. Nach sorgfältigem Säubern des Pyknometers mit Äther oder Benzin wurde die Substanz hineingelegt und abgewogen.

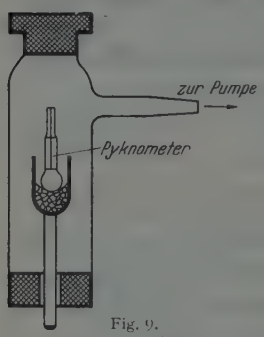


Fig. 9.

4. Die Substanz wurde mit einigen Tropfen Petroleum bedeckt, das Pyknometer evakuiert, indem es in der zu diesem Zwecke vorgesehenen Vorrichtung, wie aus Fig. 9 ersichtlich, an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wurde; auf diese Weise wurden die Luftteilchen, die an der Substanz hingen, herausgeholt.

5. Das Pyknometer wurde mit Petroleum angefüllt und abgewogen.

Aus der Differenz der Gewichte des mit Nitrid allein und mit Nitrid und Petroleum angefüllten Pyknometers konnte das vom Petroleum eingenommene Volumen berechnet werden. Das Volumen des betreffenden Nitrids ergab sich dann aus dem Gesamtvolumen vermindert um das Volumen des Petroleums. Da das Gewicht des Nitrids aus der ersten Messung schon bekannt war, ergab sich seine Dichte als Quotient von Gewicht und Volumen. Auf diese Weise wurden die Dichtemessungen bei allen Nitriden durchgeführt. Sie sind in der Tabelle 4 neben den Dichten der reinen Metalle angegeben.

Tabelle 4.

Kupfer	8,9	Kupfernitrid	5,8
Silber	10,5	Silbernitrid	8,6
Zink	7,1	Zinknitrid	6,2
Cadmium	8,6	Cadmiumnitrid	6,9
Antimon	6,6	Antimonnitrid	5,8
Wismut	9,8	Wismutnitrid	7,8
Blei	11,3	Bleinitrid	9,1
Zinn	7,3	Zinnitrid	5,1
Eisen	7,8	Eisennitrid	6,4
Nickel	8,8	Nickelnitrid	6,0

Die Dichte wurde nun dazu verwendet, um aus dem Gewicht des auf dem Glasplättchen niedergeschlagenen Nitrids seine Dicke zu bestimmen.

Jetzt waren alle drei Abmessungen der Nitridschicht bekannt und aus dem Gesamtwiderstand konnte der spezifische Widerstand

$$\varrho = R \cdot \frac{q}{l}$$

bei Zimmertemperatur von 18° C ermittelt werden.

Der Berechnung des spezifischen Widerstandes von Wismut wurden beispielsweise folgende Messungen zugrunde gelegt:

Widerstand des mit Wismutnitrid bestäubten Glasplättchens 76,8 Ω,
Dichte des Wismutnitrids 7,8,
Gewicht der Nitridschicht 8,5 mg,
Länge der Schicht 54 mm,
Breite der Schicht 26 mm.

Daraus ergab sich:

$$\text{Volumen der Schicht} = \frac{8,5}{7,8} = 1,088\ \text{mm}^3,$$

$$\text{Dicke der Schicht} = \frac{1,088}{54 \cdot 26} = 7,75 \cdot 10^{-4}\ \text{mm},$$

$$\text{Querschnitt der Schicht} = 7,75 \cdot 26 \cdot 10^{-4} = 201,8 \cdot 10^{-4}\ \text{mm}^2,$$

$$\varrho = R \cdot \frac{q}{l} = 76,8 \cdot \frac{201,8}{0,054} \cdot 10^{-4},$$

$$\varrho = 28,66 \frac{\Omega\ \text{mm}^2}{\text{m}} \quad \text{oder}$$

$$\varrho = 28,66 \cdot 10^{-4}\ \Omega\,\text{cm}.$$

In ähnlicher Weise wurden die Berechnungen der spezifischen Widerstände der übrigen Nitride durchgeführt. Sie sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5. *Spezifische Widerstände der Nitride in Ω cm bei 18°* C.

	Reines Metall 10^{-4}	Nitrid 10^{-4}	Nitrid / Reines Metall
Kupfer	0,017	20,8	1223,0
Silber	0,016	1,65	103,0
Zink	0,059	17,45	296,0
Cadmium	0,073	24,70	338,1
Antimon	0,4	26,67	66,7
Wismut	1,17	28,66	24,5
Blei	0,21	3,99	19,0
Zinn	0,11	1,41	12,8
Eisen	0,098	17,4	177,5
Nickel	0,070	10,46	149,3

Neben den spezifischen Widerständen der Nitride sind die der reinen Metalle angegeben. Das Verhältnis beider gibt ein anschauliches Bild von der Vergrößerung der spezifischen Widerstände der neuen chemischen

Verbindungen, die sich über fast zwei Größenordnungen erstreckt und bei den einzelnen Verbindungen ziemlich stark verschieden ist. Diese verhältnismäßig starke Erhöhung der spezifischen Widerstände legte die Vermutung nahe, daß die Nitride kein metallisches Verhalten aufweisen; doch zeigte sich gerade dieses besonders deutlich in der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der hergestellten Verbindungen, die im folgenden beschrieben ist.

V. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Der Temperaturkoeffizient der Metallnitride wurde aus Messungen bei normaler und bei der Temperatur der flüssigen Luft ermittelt. Diese wurden in der Weise durchgeführt, daß das mit dem Nitrid bestäubte Glasplättchen in eine mit flüssiger Luft angefüllte Thermosflasche getaucht wurde — wie dies Fig. 10 zeigt.

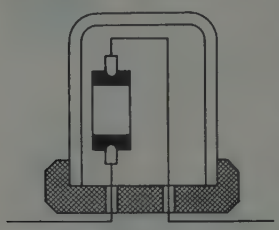


Fig. 10.

Der Widerstand der Nitridschicht wurde zuerst bei Zimmertemperatur von 18° C und darauf bei der Temperatur der flüssigen Luft in der genannten Kompensationsanordnung gemessen. Die Temperatur der flüssigen Luft betrug −185° C, so daß sich der Temperaturkoeffizient aus den zwei genannten Messungen nach der Gleichung

$$R_2 = R_1 [1 + \alpha(\vartheta_2 - \vartheta_1)]$$

oder

$$\varrho_2 = \varrho_1 [1 + \alpha(\vartheta_2 - \vartheta_1)]$$

berechnen ließ: Es bedeuten

R_2 = Widerstand der Nitridschicht bei −185° C,
R_1 = Widerstand der Nitridschicht bei 18° C,
$\vartheta_2 - \vartheta_1$ = Temperaturdifferenz, die hier −203° betrug,
α = Temperaturkoeffizient.

Daraus ergab sich α zu:

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \left[\frac{R_2}{R_1} - 1 \right]$$

bezogen auf Zimmertemperatur von 18° C.

Alle untersuchten Metallnitride — mit der einzigen Ausnahme von Wismutnitrid — zeigten ein vollkommen metallisches Verhalten: der spezifische Widerstand fiel bei der Abkühlung ab, allerdings in bedeutend geringerem Maße als dies bei den reinen Metallen der Fall ist.

Die Tabelle 6 zeigt den prozentualen Abfall der spezifischen Widerstände der Verbindungen bei der Abkühlung auf −185° C sowie der

bemessenen Plättchenwiderstände bei 18° und —185° C. Die prozentuale Änderung des spezifischen Widerstandes liegt bei den einzelnen Verbindungen sehr verschieden und schwankt zwischen etwa 5 und 65%. Die Größe des Temperaturkoeffizienten ist bei den verschiedenen Nitriden auch ziemlich schwankend, besonders im Vergleich zu den reinen Metallen, wo sie ungefähr konstant 0,004 ist. Hier ist der Temperaturkoeffizient der Nitride um rund zwei Größenordnungen kleiner.

Tabelle 6. *Meßergebnisse.*

Verbindung	$R_{18°}$	$R_{185°}$	$\frac{R_{18°}-R_{-185°}}{R_{18°}} \cdot 100\%$	$\alpha \cdot 10^{-3}$
Kupfernitrid . . .	132,0	100,8	23,6%	1,161
Silbernitrid	106,2	83,9	21%	1,033
Zinknitrid	121,0	103,8	14,2%	0,704
Cadmiumnitrid . .	232,1	142,0	38,8%	1,915
Antimonnitrid . .	35,7	33,5	6,16%	0,305
Wismutnitrid . . .	76,8	103,8	—35,2%	—1,722
Bleinitrid	234,4	133,3	43,1%	2,128
Zinnitrid	34,3	11,7	65,9%	3,241
Eisennitrid	116,0	112,2	3,28%	1,575
Nickelnitrid . . .	43,6	38,6	11,46%	0,566

VI. Der Photoeffekt.

Es wurde untersucht, ob die hergestellten Nitride lichtelektrische Empfindlichkeit besitzen. Es wurden zuerst diejenigen Nitride untersucht, die einen hohen Widerstand hatten, weil bei ihnen das Vorhandensein eines solchen Effektes am wahrscheinlichsten war. Die Versuche wurden in der zuletzt beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt, wobei als Anode A_1 eine dünne Eisenplatte verwendet wurde, auf der sich der Nitridniederschlag bildete. Auf diese Nitridschicht wurde dann eine dünne durchsichtige Goldschicht aufgedampft, so daß die ganze Platte folgendes Aussehen hatte (Fig. 11).

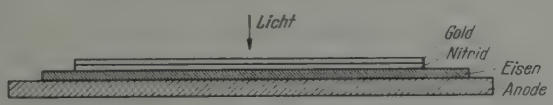


Fig. 11.

Nach dem Versuch wurde die Eisenplatte herausgenommen und an die Goldschicht, die als Anode diente und durch welche das Licht auf die Kathode (die Nitridschicht) fiel, wurde die eine Klemme des Spiegelgalvanometers angeschlossen; die andere Klemme kam an die Kathode. Bestrahlt wurde mit Tageslicht und mit ultraviolettem Licht, das von

einer Quarzlampe geliefert wurde. Trotz der außerordentlich großen Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers konnte aber bei keiner Verbindung ein lichtelektrischer Effekt beobachtet werden. Es wurde lediglich ein Thermoeffekt festgestellt, der bei der Erwärmung der Eisenplatte durch die intensive Bestrahlung mit der Quarzlampe zustande kam.

Dieser wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Herrn Professor Dr.-Ing. GÜNTHERSCHULZE möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse an meiner Arbeit sowie für zahlreiche Ratschläge und Anregungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Dr. W. JANEFF, Dresden,
Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 637—641 (1955).

Zur Frage der Röntgenabsorption in komprimierten Flüssigkeiten.

Von

RUDI SCHALL und GUSTAV THOMER*.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. April 1955.)

Die von SCHAAFFS bei Röntgenblitzaufnahmen von Funkenschallwellen beobachteten Diskrepanzen zwischen geometrischer und photometrischer Dichtebestimmung finden ihre Erklärung in Besonderheiten der Stoßwellenausbreitung zwischen nicht-parallelen Platten. Bei planparallelen Elektroden treten diese nicht auf. Es besteht keine Veranlassung, eine merkliche Druckabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten bei Drücken unter 10^5 Atm anzunehmen.

1. *Die Versuche von* SCHAAFFS *und deren Deutung.*

In einem flüssigen Dielektrikum erzeugt der expandierende Funkenkanal eines energiereichen Hochspannungsdurchschlages einen intensiven Verdichtungsstoß, in dem die Flüssigkeit hohen dynamischen Drücken unterworfen ist. Röntgenblitzaufnahmen solcher „Funkenschallwellen" sind erstmals von SCHAAFFS und TRENDELENBURG [*1*] gezeigt worden. SCHAAFFS hat die sich dabei im Dielektrikum ergebenden Verdichtungen bestimmt und diese einmal aus den geometrischen Dimensionen [*2*], zum anderen photometrisch aus dem Absorptionsvermögen gemessen. Aus Diskrepanzen, die sich zwischen beiden Methoden ergeben, schließt SCHAAFFS [*3*] nun, daß die Schwächung der Röntgenstrahlung nicht allein von der Zahl der durchsetzten Atome abhängt, sondern daß eine sehr starke Abhängigkeit des atomaren Absorptionsvermögens vom Druck bzw. von der Verdichtung der Flüssigkeit besteht. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der experimentell und theoretisch wohlfundierten Aussage, daß die Absorption der Röntgenstrahlung im wesentlichen ein atomarer Effekt ist und die zwischen den Atomen bestehenden Bindungskräfte in dem hier in Frage stehenden Bereich mittelharter Strahlung praktisch ohne Einfluß sind. Daß Drücke von einigen 10^4 Atm, wie sie in den Stoßwellen um Funkendurchschläge vorliegen, diesen Sachverhalt ändern sollten, ist deshalb schon unwahrscheinlich, weil die zwischen den Atomen im Festkörper vorhandenen Bindungskräfte von gleicher Größenordnung sind und von diesen bekannt ist, daß sie ohne Einfluß auf den Massenschwächungskoeffizienten sind. Auch Temperatureffekte scheiden zur Erklärung aus, zumal die im Dielektrikum auftretenden Erwärmungen von SCHAAFFS erheblich überschätzt

* Mitarbeiter beim Service Technique de l'Armée Française.

werden *. In der Tat ist der angegebene Effekt bisher von anderen Autoren [5], [6] nicht beobachtet worden, die zwar mit anderen Flüssigkeiten, aber mit erheblich höheren, durch Detonationen erzeugten Drücken arbeiteten. Es erhebt sich daher die Frage, ob der experimentelle Befund von SCHAAFFS nicht eine andere Erklärung findet.

Die von SCHAAFFS benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 skizziert. Wesentlich ist die Verwendung kalottenförmiger Elektroden. Der hierdurch verfolgte Zweck, daß der Funke in der Elektrodenachse, also bei kleinstem Elektrodenabstand springt, wird dabei allerdings nicht erreicht. Der Funke springt insbesondere in den hier zur Diskussion stehenden Fällen neben der Achse, und es entsteht um den sich expandierenden Entladungskanal eine Verdichtungswelle, die einerseits zur Elektrodenmitte hin in einen sich verengenden, auf der anderen Seite in einen sich erweiternden Flüssigkeitsraum hineinläuft. Es ist also zunächst gar kein rotationssymmetrischer Strömungsvorgang zu erwarten. Nun zeigen aber die Röntgenaufnahmen in allen Phasen des Vorganges ein Gebiet starker Verdichtung mit kreisrunder Front. Da die Geschwindigkeit von Stoßwellen eine erhebliche Druckabhängigkeit aufweist [5], kann aus der Kreisform der Wellenfront geschlossen werden, daß in gleichen Abständen vom Funkenkanal gleiche Geschwindigkeiten, also gleiche Drücke und gleiche Dichten vorhanden sind.

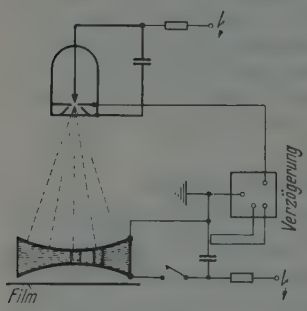


Fig. 1. Versuchsanordnung von SCHAAFFS.

Überraschenderweise ergibt das von SCHAAFFS angewandte photometrische Auswertungsverfahren in dem Teil der Welle, in dem sich der Flüssigkeitsraum verengt, erheblich höhere Dichten als in dem sich erweiternden. Die von SCHAAFFS gegebene Deutung, daß das atomare Absorptionsvermögen dichteabhängig ist **, erklärt diesen Sachverhalt nicht, da ja aus der Kreisform geschlossen werden kann, daß Druck und Dichte in allen Punkten der Wellenfront gleich sind. Es besteht vielmehr die Vermutung, daß der photometrischen Auswertung eine falsche Voraussetzung zugrunde liegt. Als solche wird sich die Behauptung erweisen,

* In Wasser z. B. tritt bei einem Druckstoß von 50000 Atm nur eine Temperaturerhöhung von 150° auf, die von SCHAAFFS benutzten Flüssigkeiten werden dabei wahrscheinlich sogar fest [4].

** An sich ist der Schluß auf eine Dichteabhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten aus der Beobachtung, daß merkliche örtliche Abweichungen von der (geometrisch ermittelten) mittleren Dichte auftreten, nicht zwingend. Hierzu müßte vielmehr das Integral $\int\int \varrho h \, df$ der aus der Absorption bestimmten ϱh-Werte mit der ursprünglich im gesamten Gesichtsfeld f vorhandenen Masse verglichen werden.

daß bei dem Vorgang keine merkliche Deformation der Elektroden eintritt, daß also die Strömung zwischen den Elektroden hindurchgleitet, ohne daß diese dem auf sie ausgeübten Druck ausweichen. Gerade in dem hier vorliegenden Fall des sich in Stoßrichtung verengenden Strömungsquerschnittes ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wie die folgenden experimentellen Untersuchungen zeigen.

2. Deformation der Elektroden und Wellenausbreitung bei nicht konstanter Schichthöhe.

Um die Deformation der Elektroden zu studieren, wäre es zweckmäßig, den Vorgang senkrecht zur Funkenbahn zu durchstrahlen. Wegen der dann zu durchdringenden großen Schichtdicken lassen sich

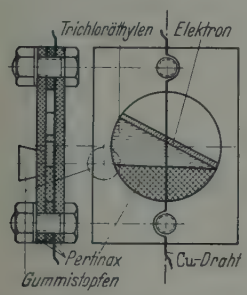


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Beobachtung der Elektrodendeformation und deren Röntgenbild.

Fig. 3. Mit Versuchsanordnung nach Fig. 2 erhaltene Röntgenaufnahme.

aber derartige Röntgenaufnahmen bei der in Fig. 1 dargestellten Anordnung schlecht herstellen. Einen qualitativen Überblick erhält man aber mit Hilfe der in Fig. 2 skizzierten und im Röntgenbild gezeigten Anordnung, die gewissermaßen einen 3 mm dicken Teilausschnitt durch die Anordnung Fig. 1 parallel zur Elektrodenachse darstellt. Die Flüssigkeit (Trichloräthylen) ist in der Bildfeldebene zwischen einer 2 mm dicken Elektronplatte und einer starken Pertinaxplatte eingeschlossen, die einen Winkel von 25° miteinander bilden. In der Durchstrahlungsrichtung wird das Dielektrikum vorn und hinten durch eine 4 mm starke Pertinaxplatte begrenzt. Ein dünner Kupferdraht fixiert die örtliche Lage der Entladung. Die Expansion des verdampfenden Metalls — erzeugt durch Entladung eines auf 40 kV aufgeladenen 0,4 μF-Kondensators — ruft ähnlich wie der sich erweiternde Funkenkanal eines dielektrischen Durchschlages im umgebenden Medium einen intensiven Verdichtungsstoß hervor.

Eine mit dieser Anordnung erhaltene Aufnahme zeigt Fig. 3. Diese läßt zwei für den Vorgang charakteristische Erscheinungen erkennen:

a) Die Elektronplatte gibt dem Druck der komprimierten Flüssigkeit nach. Die Deformation der Platte eilt der Stoßwelle voraus, so daß sich die Elektrode von der Flüssigkeit abhebt*.

b) Die Front der aus dem Winkel (in Fig. 3 nach links) herauslaufenden Welle bleibt dort, wo sich die Schichthöhe in Fortschreitungsrichtung des Stoßes vergrößert, zurück, so daß die Wellenfront in der Bildebene gekrümmt ist. Hinter der Front der in den Winkel (nach rechts) hineinlaufenden Welle erfüllt die Flüssigkeit das ganze Volumen bis zur Elektrode, so daß also dort die Schichthöhe größer ist als vor dem Stoß.

Die gleichen Erscheinungen werden — wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ — bei den Versuchen von SCHAAFFS auftreten. Dies macht verständlich, warum die Auswertung der Schwärzungskurven unter der Voraussetzung starrer Elektroden unrichtige Resultate ergibt. Es wird dann an den Stellen, an denen die Wellenfront in einen sich erweiternden Flüssigkeitsraum hineinläuft, photometrisch ein zu kleiner Wert gemessen, da ja noch nicht die gesamte Flüssigkeitshöhe in der Wellenfront verdichtet ist. Dort aber, wo der Elektrodenabstand in Stoßrichtung abnimmt, wird eine zu hohe Dichte gemessen, da die zu durchstrahlende Schicht größer ist, als sie dem ursprünglichen Abstand entspricht. Der Fehler wird um so größer, je stärker die Verengung des Strömungsquerschnittes an der Meßstelle ist. Gerade dieser Sachverhalt tritt aber bei den Ergebnissen von SCHAAFFS in Erscheinung.

3. Dichtemessung bei Stößen zwischen parallelen Elektroden.

Wenn die Diskrepanz zwischen photometrischer und geometrischer Dichtebestimmung eine Folge des nicht konstanten Elektrodenabstandes ist, sollte sie bei parallelen ebenen Elektroden nicht auftreten. Zur

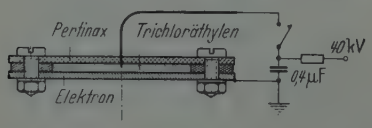


Fig. 4. Versuchsanordnung zur Erzeugung von Verdichtungsstößen zwischen planparallelen Platten.

Fig. 5. Mit Anordnung nach Fig. 4 erhaltenes Röntgenbild und zugehörige Photometerkurve.

experimentellen Prüfung dieser Frage wurden mit der in Fig. 4 dargestellten Versuchsanordnung Stoßwellen in Trichloräthylen zwischen planparallelen Platten erzeugt und hiervon Röntgenaufnahmen gemacht. Die Eichung der Filmschwärzung geschah durch einen Absorptionsstufenkeil. Die mit einem abgeschmolzenen Rohr eigener Bauart

* Das Argument, das SCHAAFFS [2] gegen das Auftreten von Kavitation anführt, daß die Stromleitung durch die Elektrodenablösung unterbrochen würde, ist nicht stichhaltig, da der im Kavitationsraum vorhandene Dampf sicherlich eine bessere Stromleitung besorgt als die hochisolierende Flüssigkeit.

erhaltene Röntgenaufnahme zeigt Fig. 5, die auch die daraus gewonnene Photometerkurve des Vorganges und der Eichtreppe wiedergibt.

Mit den Werten $\Phi_a = 28{,}7$ und $\Phi_i = 18{,}2$ mm für den äußeren und inneren Durchmesser des Verdichtungsraumes ergibt sich aus der Geometrie eine mittlere Verdichtung

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_0} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\Phi_i}{\Phi_a}\right)^2} = 1{,}67.$$

Genau den gleichen Wert erhält man aus der photometrischen Absorptionsmessung. Auch bei allen anderen Aufnahmen, die Verdichtungen zwischen 1,25 und 1,7 umfassen, zeigen sich in keinem Falle Differenzen, die größer als 2% sind, sich also sicher als Meßfehler deuten lassen.

Es besteht also keine Veranlassung, im Rahmen dieser Meßgenauigkeit eine Druckabhängigkeit des Absorptionsvermögens in dem hier vorliegenden Druckbereich unter 10^5 Atm anzunehmen.

Literatur.

[*1*] Schaaffs, W., u. F. Trendelenburg: Z. Naturforsch. **3**a, 656 (1948). — [*2*] Schaaffs, W.: Z. Naturforsch. **4**a, 463 (1949). — [*3*] Schaaffs, W.: Z. Physik **137**, 200 (1954). — [*4*] Cole, R. H.: Underwater Explosions. Princ. New Jersey 1948, S. 40ff. — [*5*] Schall, R.: Z. angew. Phys. **6**, 252 (1950). — [*6*] Dapoigny, J., J. Kiefer et B. Vodar: C. R. **238**, 215 (1954).

Dr. Rudi Schall, Weil a. Rhein, Rosenstraße 11.

Zeitschrift für Physik, Bd. 142, S. 642—645 (1955).

Aus der Technischen Universität Berlin.

Bemerkungen zu einer Arbeit

von

R. Schall und G. Thomer

Über die Frage der Schwächung von Röntgenstrahlen in komprimierten Flüssigkeiten.

Von

Werner Schaaffs.

(Eingegangen am 19. Mai 1955.)

Dr. R. Schall und Dr. G. Thomer waren so freundlich, mir ihre Arbeit „Zur Frage der Röntgenabsorption in komprimierten Flüssigkeiten" [*1*] noch vor der Veröffentlichung zur Kenntnis zu bringen. Sie kommen zu dem Schluß, daß entgegen meinen Mitteilungen in der Veröffentlichung „Die Schwächung von Röntgenstrahlung in hochverdichteter flüssiger Materie" [*2*] „keine Veranlassung besteht, eine merkliche Druckabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten bei Drücken unter 10^5 Atm anzunehmen".

In der Einleitung meiner nur kurz und qualitativ gehaltenen Veröffentlichung [*2*] wurde gesagt, daß die Auswertung von röntgenographisch aufgenommenen Funkenschallbildern durch Schwärzungsmessungen an Filmen auf Schwierigkeiten stößt, die offenbar nur durch die Schlußfolgerung überwunden werden können, daß bei *sehr hohen Verdichtungen* flüssiger Materie eine unerwartet starke Schwächung der Röntgenstrahlung auftritt. Eine ausführliche Bearbeitung des umfangreichen Versuchsmaterials ist von mir bald nach Abschluß jener Arbeit begonnen worden. Sie war vor einem halben Jahre zur Hälfte fertiggestellt, als ich sie infolge plötzlicher Änderung meiner äußeren Arbeitsverhältnisse unterbrechen mußte. Obwohl ich kaum vor Ende dieses Jahres in der Lage sein werde, die Bearbeitung zu Ende zu führen, will ich doch schon jetzt auf sie verweisen, da sie den Verlauf der Dichteabhängigkeit der Schwächung, Bilder und Zeichnungen bringt, die in [*1*] in Text und Fußnoten erhobenen Einwände behandelt, und eine Deutung der Erscheinungen zu geben versucht.

Ich möchte mich daher im Augenblick nur auf einige Bemerkungen zur Beweiskraft der von R. Schall und G. Thomer angestellten Versuche beschränken:

1. Die in Fig. 1 ihrer Arbeit skizzierte Versuchsanordnung stimmt mit der in Fig. 1 meiner Arbeit [2] abgebildeten nicht ganz überein. Bei mir ist die untere Elektrode eine ebene Platte. Das ist nicht ganz unwichtig, weil SCHALL und THOMER meine Beobachtungen nicht zuletzt als Folge kalottenförmiger Elektroden erklären wollen. Ich habe mit verschiedenen Elektrodenformen gearbeitet. In den meisten für das vorliegende Problem verwerteten Fällen war die untere Elektrode eben. In einer Reihe von Fällen waren beide Elektroden in ihrem mittleren Bereich eben. Ich habe hinsichtlich der diskutierten Frage keinen Unterschied zwischen ihnen finden können.

2. Der Schluß, daß aus einer Kreisform der Wellenfront des Verdichtungsraumes geschlossen werden kann, daß dort gleiche Drücke und gleiche Dichten vorhanden sind, ist im vorliegenden Falle nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen, deren Besprechung hier zu weit führen würde, zulässig. Man muß unter anderem berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit von Stoßwellen bei hohen Verdichtungen sehr stark vom Elektrodenabstand abhängt, wie ich in [4] an Hand der Fig. 8 und 9 gezeigt habe. Diese Geschwindigkeit kann sogar auf Unterschallgeschwindigkeit absinken, weil offenbar eine Verfestigung der komprimierten Flüssigkeit eingetreten und die Reibung zwischen ihr und den Elektroden eine gänzlich andere geworden ist. Es soll erst später in der angekündigten Arbeit diskutiert werden, ob nicht in dieser Verfestigung die Ursache der erhöhten Schwächung der Röntgenstrahlung in der Beobachtungsrichtung zu suchen ist.

3. In Fig. 6 meiner älteren Veröffentlichung [4] habe ich skizziert, wie sich eine extreme Elektrodendeformation auf die Funkenschallbilder verfälschend auswirken kann. Die Feststellung, daß an den benutzten 0,2 cm dicken frischen Aluminiumelektroden nach einem Durchschlag mit seinen ungeheuren Drucken keine nennenswerte mechanische Deformation nachträglich festzustellen war, schien mir für die Sicherheit der Anwendung der in [3] von F. TRENDELENBURG und mir aufgestellten Formel zur Berechnung der Verdichtung aus der Geometrie des Funkenschallbildes nicht ausreichend zu sein. Entgegen der Ansicht von R. SCHALL und G. THOMER, daß die Durchstrahlung parallel zu den Elektrodenflächen schlecht durchführbar sei, ist gerade sie von mir an genau denselben Elektroden vorgenommen worden, bei denen der Durchschlag senkrecht zu den Elektrodenflächen photographiert wurde. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 7 der Arbeit [4] gezeigt und dort im Abschnitt „Fehlerquellen und Aufnahmetechnik" erörtert worden. Als Versuchsflüssigkeit diente Benzin. Die Aufnahmen ergaben weder bei einem Elektrodenabstand von 0,1 cm noch von 0,05 cm einen meßbaren Einfluß.

Daraufhin wurde die Entladungskapazität erheblich erhöht, die Dicke der Elektroden auf 0,065 cm herabgesetzt und ihnen, um den Durchschlag möglichst in der Mitte des Gesichtsfeldes zu erzwingen, in den Randgebieten eine stärkere Krümmung gegeben, wie es Fig. 7 in [*4*] zeigt. Das Ziel war, unbedingt eine Deformation zu erzwingen. Sie trat dann auch ein, erstreckte sich aber für den Moment der Aufnahme im wesentlichen auf jenen Bereich der Elektroden, der das Gasplasma des Entladungsraumes begrenzte. Der Übergriff in die Begrenzung des Verdichtungsraumes war gering und ergab, daß die Berechnung der Verdichtung nach der geometrischen Formel um nur 8% zu groß war. Das heißt, daß bei der Auswertung normaler Funkenschallbilder eine Deformation so klein ist, daß sie nicht in Rechnung gestellt zu werden braucht.

4. Von R. SCHALL und G. THOMER wird in Fig. 2 eine Versuchsanordnung und in Fig. 3 eine Röntgenblitzaufnahme abgebildet, mit der bewiesen werden soll, daß Elektroden unter der Wirkung starker Druckwellen deformiert werden. Gegen diesen Versuch ist an sich nichts einzuwenden, nur spielt er sich unter anderen Verhältnissen ab, als sie meiner Arbeit über die Schwächung der Röntgenstrahlen zugrunde liegen. Ich halte es für einen wesentlichen Unterschied, ob ich einen Versuch *im mittleren Bereich des Zwischenraumes zweier Platten* von etwa 30 cm² Fläche, die im Durchschlagsbereich höchstens eine Neigung von einigen Graden gegeneinander haben, mache, oder ob ich ihn in einem *flachen Flüssigkeitskeil* mit einem Keilwinkel von 25° ausführe, der einmal von der Schmalseite einer massiven Platte und zum anderen von einem *Stab* von etwa $0{,}2 \times 0{,}4$ cm² Querschnitt begrenzt wird. Das Versuchsergebnis muß daher weit mehr jenen Ergebnissen entsprechen, die ich in Fig. 21 der Arbeit [*4*] und in Fig. 22 der Arbeit [*5*] veröffentlicht habe, als daß es für das vorliegende Problem als Beweisstück gelten könnte.

5. R. SCHALL und G. THOMER geben schließlich in Fig. 4 eine Versuchsanordnung und in Fig. 5 ein Röntgenbild für den Überschlag zwischen planparallelen Platten. Sie berechnen aus Fig. 5 eine mittlere Verdichtung von 1,67, indem sie die von F. TRENDELENBURG und mir in [*3*] für den Fall, daß die Elektroden *nicht* deformiert werden, abgeleiteten Formeln verwenden. Sie sagen, daß sie aus den photometrischen Absorptionsmessungen „genau den gleichen Wert" erhalten hätten.

Ich verstehe nicht, warum jetzt bei planparalleler Flüssigkeitsplatte keine Deformation auftreten soll, nachdem man sie zuvor als Folge des ungeheueren Druckes glaubte prinzipiell nachgewiesen zu haben. Die Ähnlichkeit zwischen dieser Anordnung nach Fig. 4 bei SCHALL und THOMER und der nach Fig. 1 meiner eigenen Arbeit [*2*] ist doch unver-

gleichlich größer als etwa zwischen Fig. 2 und Fig. 4. Konsequenterweise müßten R. SCHALL und G. THOMER eine Deformation ansetzen und der Formel zur Berechnung der Verdichtung aus den geometrischen Verhältnissen ein Korrekturglied anfügen, so daß ein kleinerer Wert als 1,67 herauskommt. Damit wiche dann aber die photometrisch bestimmte Verdichtung von der geometrisch bestimmten in dem Sinne ab, den ich in [*2*] behauptet habe.

Literatur.

[*1*] SCHALL, R., u. G. THOMER: Z. Physik **142** 637, (1955). — [*2*] SCHAAFFS, W.: Z. Physik **137**, 200—206 (1954). — [*3*] SCHAAFFS, W., u. F. TRENDELENBURG: Z. Naturforsch. **3**a, 656—668 (1948). — [*4*] SCHAAFFS, W.: Z. Naturforsch. **4**a, 463—472 (1949). — [*5*] SCHAAFFS, W.: Z. angew. Phys. **1**, 462—473 (1949).

Dr. W. SCHAAFFS,
Technische Universität Berlin-Charlottenburg, Fakultät II, Abt. Physik.

Autorenverzeichnis des 142. Bandes.

AGARWAL, B. K., Pressure of the absorbing gas for optimum X-ray absorption rise. S. 161.

ARTMANN, K., Berechnung der Struktur des aufgelockerten Moleküls aus dem Minimum der Energie. S. 518

BAGCHI, S. N. s. HOSEMANN, R. S. 334, 347, 363.

BARTH, N., Supraleitung und elektrischer Widerstand aufgedampfter Wismutschichten. S. 58.

BECKMANN, W., Zum β-Zerfall des natürlichen Aktiniums: Zerfallsschema und β-Spektrum. S. 585.

BODEWIG, C. s. KRANZ, J. S. 396.

BORN, M., und D. J. HOOTON, Statische Dynamik mehrfach periodischer Systeme. S. 201.

BORRMANN, G., G. HILDEBRANDT und H. WAGNER, Röntgenstrahl-Fächer im Kalkspat. S. 406.

BRENIG, W., Kopplungskräfte zwischen Metallatomen. S. 163.

DZIERGWA, H., und H. PANKE, Gelbe Lumineszenz durch Titan in fluoridhaltigem Magnesiumsilikat. S. 259.

ECKER, G., Die Bedeutung der elektrodischen Emissionsprozesse im Rahmen der Kontraktionstheorie. S. 447.

FAESSLER, A., und M. GOEHRING, Das $K\alpha$-Dublett von Schwefel in Metallsulfiden. S. 558.

FALK, G., Zur Quantenmechanik des Mehrkörperproblems. S. 297.

—, und A. MANN, Zum Zähigkeitsverhalten von Ortho- und Para-Wasserstoff. S. 227.

FLINT, H. T., Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. S. 401.

GEESE-BÄHNISCH, I., Zum β-Zerfall des Rubidiums 87: Nachprüfung des Zerfallsschemas und Neubestimmung der Halbwertszeit. S. 565.

GOEHRING, M. s. FAESSLER, A. S. 558.

GÖTZBERGER, A,, Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten. S. 182.

HAXEL, O., und G. SCHUMANN, Selbstreinigung der Atmosphäre. S. 127.

HEILAND, G., Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. S. 415.

HEINZE, D., und CHR. SCHMELZER, Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. I. S. 133.

— — Dämpfungs- und Beugungseigenschaften eines tiefen Metallspaltes. II. S. 145.

HILDEBRANDT, G. s. BORRMANN, G., und H. WAGNER. S. 406.

HITTMAIR, O., Die Matrixformulierung des (d, p)-Wirkungsquerschnitts. S. 219.

HOOTON, D. J., Anharmonische Gitterschwingungen und die lineare Kette. S. 42.

— s. BORN, M. S. 201.

HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. I. Die Eigenschaften eines spinfreien Teilchens, definiert durch vier Prinzipe. S. 334.

— — Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. II. Die Prinzipien der klassischen Mechanik und Quantenmechanik als Entartungsfälle. S. 347.

— — Quantenmechanik als Beugungsphänomen von Führungswellen. III. MAXWELLsche Strahlungstheorie und SCHRÖDINGERsche Wellenmechanik als Entartungsfälle. Kernphysik und experimentelle Prüfung der neuen Theorie. S. 363.

JANEFF, W., Herstellung von Metallnitriden in der Glimmentladung und einige ihrer Eigenschaften. S. 619.

JUST, K., HERTZscher Dipol im expandierenden Raum. S. 266.

— Zur Frage der Endlichkeit des Weltalls. S. 387.

— Superpotentiale in der erweiterten Gravitationstheorie. S. 493.

KLUGE, W., und A. SCHULZ, Über die Senkung des Kathodenfalles der normalen Glimmentladung durch Kathodenbestrahlung. S. 83.

KNAPECZ, G., Eine freie hypothetische Welt der Elementarteilchen. S. 433.

KORNETZKI, M., und I. LUCAS, Zur Theorie der Hystereseverluste im magnetischen Drehfeld. S. 70.

KRANZ, J., und C. BODEWIG, Über die reduzierte Normalkurve ferromagnetischer Legierungen. S. 396.

KRESSIN, G. s. LANGE, H. S. 380.

KRÖNER, E., Der fundamentale Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und Spannungsfunktionen. S. 463.

LANGE, H., und G. KRESSIN, Der Einfluß der Kristallstruktur auf die Lumineszenz des Calciumsilikates (Mn, Pb). S. 380.

LEIBFRIED, G. s. MÜLLER, H. S. 87.

LOHFF, J., und H. RAETHER, Die Elektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung. S. 210.

LUCAS, I. s. KORNETZKI, M. S. 70.

MANN, A. s. FALK, G. S. 297.

MENZEL, E., W. STÖSSEL und M. OTTER, Einkristalle mit reiner Oberfläche. S. 241.

— s. MENZEL-KOPP, CHR. S. 245.

MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur. S. 245.

MÜLLER, H., und G. LEIBFRIED, Die Oberflächenerscheinungen auf gedehnten Aluminium-Einkristallen in ihrer Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit. S. 87.

NOSSEK, R., Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. S. 321.

OTTER, M. s. MENZEL, E., und W. STÖSSEL. S. 241.

PANCHOLY, M. s. PARTHASARATHY, S., und C. B. TIPNIS. S. 14.

PANKE, H. s. DZIERGWA, H. S. 259.

PARTHASARATHY, S., M. PANCHOLY und C. B. TIPNIS, Ultraschallausbeute eines Quarzstrahlers in verschiedenen Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren. S. 14.

PENSELIN, S., und A. STEUDEL, FABRY-PEROT-Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten. S. 21.

RAETHER, H. s. LOHFF, J. S. 310.

SCHAAFFS, W., Bemerkungen zu einer Arbeit von R. SCHALL und G. THOMER über die Frage der Schwächung von Röntgenstrahlen in komprimierten Flüssigkeiten. S. 642.

SCHALL, R., und G. THOMER, Zur Frage der Röntgenabsorption in komprimierten Flüssigkeiten. S. 637.

SCHIRMER, H., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit eines Plasmas. S. 1.

— Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit eines Plasmas. S. 116.

SCHMELZER, CHR. s. HEINZE, D. S. 133, 145.

SCHULZ, A. s. KLUGE, W. S. 83.

SCHUMANN, G. s. HAXEL, O. S. 127.

STEUDEL, A. s. PENSELIN, S. S. 21.

STÖSSEL, W. s. MENZEL, E., und M. OTTER. S. 241.

THEIS, W. R., Zur Begründung der THOMAS-FERMIschen statistischen Theorie. S. 503.

— Einheitliche statistische Behandlung der Valenzelektronen in Metallen. S. 511.

THOMER, G. s. SCHALL, R. S. 637.

TIPNIS, C. B. s. PARTHASARATHY, S., und M. PANCHOLY. S. 14.

TÖRÖK, C. s. ZOCHER, H. S. 602.

VEELKEN, R., Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. I. Das Wechselwirkungspotential zwischen schnellen Elektronen und Gitterschwingungen in polaren Kristallen. S. 476.

— Zur Theorie des elektrischen Durchschlags von Alkalihalogeniden. II. Berechnung der Elektronenbremsung; numerische Ergebnisse. S. 544.

WAGNER, H. s. BORRMANN, G., und G. HILDEBRANDT. S. 406.

YAMADA, O., Irreversible magnetische Nachwirkung und deren Einfluß auf den Verlauf der Magnetisierungskurve. S. 225.

ZOCHER, H., unter Mitarbeit von C. TÖRÖK, Die optischen Asymmetrien. S. 602.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 811 708